

DIE BUTADIENYLOXIRAN - DIHYDROOXEPIN - ISOMERISIERUNG

Synthese, Thermolyse und Photolyse von Epoxytrienen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Albert-Ludwigs-Universität

zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

UWE TROSTMANN

aus Todtnau

1981

DIE BUTADIENYLOXIRAN - DIHYDROOXEPIN - ISOMERISIERUNG

Synthese, Thermolyse und Photolyse von Epoxytrienen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
UWE TROSTMANN
aus Todtnau

1981

Dekan: Prof. Dr. K.H. Bauer
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. W. Eberbach
Referent: Prof. Dr. W. Eberbach
Korreferent: Prof. Dr. H. Prinzbach

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses:

2.7.1981

Gesamtherstellung: **aku** - Fotodruck GmbH, 8600 Bamberg



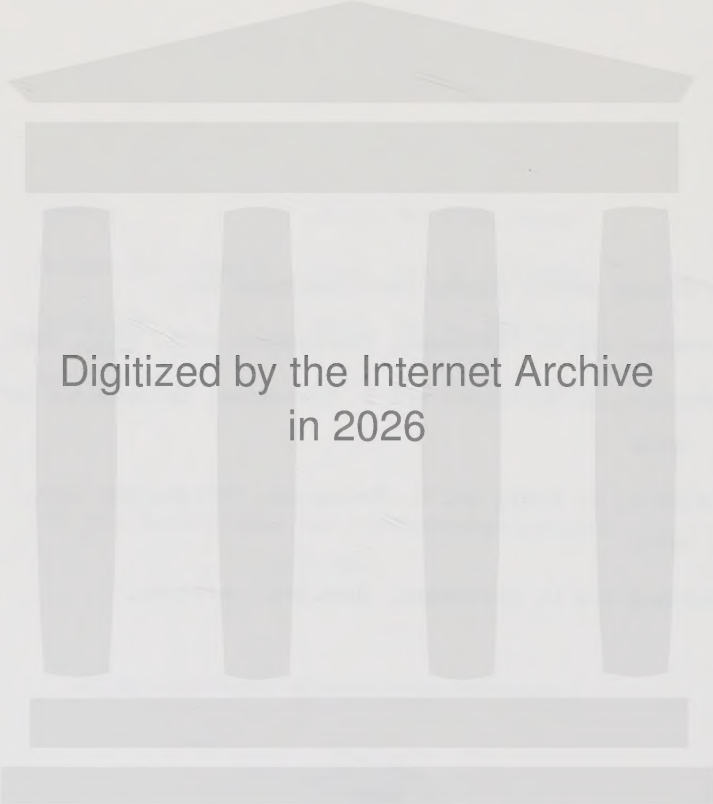
Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht in:

W. Eberbach und U. Trostmann, Tetrahedron Lett. 1977, 3569.

W. Eberbach, B. Burchardt und U. Trostmann, Tetrahedron Lett.
1979, 4049.

W. Eberbach, G. König und U. Trostmann, Tetrahedron Lett.
1979, 4649.

W. Eberbach und U. Trostmann, Chem.Ber. im Druck.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543125_0038

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Eberbach danke ich ganz herzlich für sein stetes Interesse und die vielen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit, außerdem für deren großzügige Förderung.

Herrn Prof. Dr. H. Fritz (Ciba-Geigy-AG, Basel) danke ich für zahlreiche NMR-Spektren und für seine stete Bereitschaft, mit Rat und Tat bei der Lösung spektroskopischer Probleme zu helfen.

Für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts danke ich Herrn Dipl. Chem. J. Brokatzky.

Nicht zuletzt gilt mein Dank allen Kollegen, die mich durch Diskussionen und tatkräftige Hilfe unterstützt haben.

1. 1. 1950. 1. 1. 1950.

2. 1. 1950. 1. 1. 1950.

3. 1. 1950. 1. 1. 1950.

4. 1. 1950. 1. 1. 1950.

5. 1. 1950. 1. 1. 1950.

6. 1. 1950. 1. 1. 1950.

7. 1. 1950. 1. 1. 1950.

8. 1. 1950. 1. 1. 1950.

9. 1. 1950. 1. 1. 1950.

10. 1. 1950. 1. 1. 1950.

11. 1. 1950. 1. 1. 1950.

12. 1. 1950. 1. 1. 1950.

13. 1. 1950. 1. 1. 1950.

14. 1. 1950. 1. 1. 1950.

15. 1. 1950. 1. 1. 1950.

16. 1. 1950. 1. 1. 1950.

17. 1. 1950. 1. 1. 1950.

18. 1. 1950. 1. 1. 1950.

19. 1. 1950. 1. 1. 1950.

20. 1. 1950. 1. 1. 1950.

21. 1. 1950. 1. 1. 1950.

22. 1. 1950. 1. 1. 1950.

23. 1. 1950. 1. 1. 1950.

24. 1. 1950. 1. 1. 1950.

Meiner Frau Renate

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Allgemeiner Teil	
1. Synthese der Oxirane	14
1.1. Einführung	14
1.2. Synthese der Butadienyloxirane <u>52</u> und <u>53</u>	15
1.3. Die Strukturen der Butadienyloxirane <u>52</u> und <u>53</u> - Diskussion der ^1H -NMR-Spektren -	25
2. Thermolyse der Butadienyloxirane	32
3. Diskussion der Ringerweiterungsreaktionen von Butadienyloxiranen	51
3.1. Synthese und Thermolyse der Oxirane <u>52h</u> und <u>53h</u>	62
4. Darstellung der Butadienyl-spirooxirane	72
4.1. Synthese der Oxirane <u>117c,e,h</u> und <u>118c,e,h</u>	73
4.1.1. Diskussion der Oxiransynthesen	80
4.2. Die Strukturen der Butadienyl-spirooxirane <u>117</u> und <u>118</u> - Diskussion der ^1H -NMR-Spektren	81
5. Thermolyse der Spirooxirane <u>117</u> und <u>118</u>	84
5.1.2. Strukturbestimmung des Dihydrooxepins <u>134</u>	93
5.1.2.1. Röntgenstrukturanalyse von <u>136</u>	98
6. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der Dihydrofurane	101
7. Diskussion der Ringerweiterungsreaktion von Butadienyl-spirooxiranen	102
8. Darstellung der (o-vinyl)-Styroloxide <u>158-160</u>	107
9. Thermolyse der (o-vinyl)-Styroloxide <u>158</u> , <u>159</u>	112

10.	Diskussion der (o-vinyl)-Styroxid - Dihydro- benzoxepin - Umlagerung	115
10.1.	Thermolyse von <u>160</u>	119
11.	Synthese der Styryloxirane <u>189-192</u>	121
12.	Thermolyse der Styryloxirane <u>189-192</u>	127
12.1.	Diskussion der ^1H -NMR-Daten der Dihydro-benz- oxepine <u>197-200</u>	136
13.	Diskussion der Ringerweiterungsreaktion der Styryloxirane <u>189-192</u>	139
13.1.	Synthese und Thermolyse des Oxirans <u>217</u>	142
14.	Addition von Methanol und Wasser an die Oxirane <u>190</u> , <u>189</u> und <u>217</u>	145
15.	Photochemische Untersuchungen mit ausgewählten Oxiranen	151
15.1.	Einführung	151
15.2.	Zur Photochemie der Butadienyloxirane <u>52e</u> , <u>53e</u>	156
15.3.	Belichtung der Oxirane <u>52g</u> und <u>53g</u>	160
15.4.	Belichtung der geometrisch fixierten Butadienyl- oxirane <u>117e,h</u> , <u>118e,h</u> , <u>192</u> , <u>193</u> und <u>191</u>	164
15.5.	Zusammenfassung der Belichtungsexperimente	174
16.	Photochemische Cycloadditionsreaktionen - Einführung -	175
16.1.	Cycloadditionsexperimente an die Oxirane <u>52e</u> und <u>53e</u>	177
17.	Diskussion der photochemischen Reaktionen von Butadienyloxiranen	186

18.	Untersuchungen mit dem Butadienylaziridin <u>301</u>	193
18.1.	Thermische und photochemische Reaktionen des Aziridins <u>301</u>	199
18.2	Diskussion der Ergebnisse mit dem Aziridin <u>301</u>	204
III. Zusammenfassung		208
IV. Experimenteller Teil		216
V. Literaturverzeichnis		316

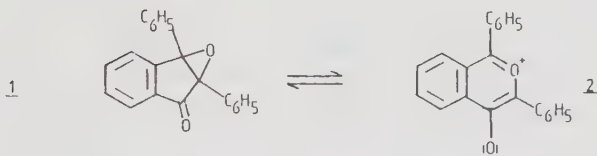
=====

Die verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

ADM	Acetylendicarbonsäure-dimethylester
E	COOCH_3
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
MSA	Maleinsäureanhydrid
NPMI	N-Phenylmaleinimid
NPTD	4-Phenyl-3,5-dihydro-4H-1,2,4-triazoldion-(3,5)
präp. DC	präparative Schichtchromatographie
TCNE	Tetracyanethylen
THF	Tetrahydrofuran

I. Einleitung und Problemstellung

Vor knapp 20 Jahren wurde von ULLMAN et al. die schon früher beobachtete Photo- bzw. Thermochromie von Derivaten des Indenonoxides 1 mit der reversiblen Bildung der entsprechenden Pyrylium-Derivate 2 gedeutet ¹⁾. Im Gegensatz zu der klassischen Reaktivität von Epoxiden ²⁻⁴⁾, bei der eine der C/O-Bindungen nukleophil geöffnet wird, verläuft diese Reaktion unter Spaltung der C/C-Ringbindung.



Seit dieser Zeit wurde nicht nur aus präparativem sondern vor allem auch aus theoretischem Interesse eine Fülle von Untersuchungen mit Oxiranen (und auch entsprechend mit Aziridinen ¹⁰⁾) durchgeführt ⁵⁻⁹⁾, die zum Ziel hatten, ein besseres Verständnis für die mechanistischen Details der Ringöffnungsprozesse sowie für die elektronische Struktur der entstandenen Zwischenstufen zu bekommen. Mehrere theoretische Arbeiten beschäftigten sich mit der Bildung von Carbonylyliden aus Oxiranen und der Fragmentierung von Oxiranen und Carbonylyliden ^{11,12)}.

HIBERTY und LEFORESTIER schreiben der Diradikalform einen Anteil von 55% der Grundzustandswellenfunktion zu, während die zwitterionischen Strukturen mit 45% vertreten sein sollen ^{16,x)}. Diese Autoren berechneten für die C/O-Bindungslängen der planaren Ylide einen Wert von 1.342 Å, wobei alle Winkel 120° betragen und die Länge der C/H-Bindung auf 1.08 Å festgelegt wurde.

DEVAQUET und Mitarbeiter ¹¹⁾ fanden zwei Standardgeometrien für die Carbonylylide: die 90°,90° (face-to-face) und die 0°,0° (edge-to-edge)-Form, wobei der ersteren eine um 75.4 kJ/mol höhere Energie zugeschrieben wird.

Experimentell wurde gefunden, daß der Grundkörper thermisch ²⁰⁾ oder photochemisch ²¹⁾ ausschließlich unter C/O-Bindungsspaltung reagiert. Nach Rechnungen von FLOWERS ist diese Reaktion um 14.7 kJ/mol energetisch günstiger als die C/C-Spaltung ²²⁾. Dieser Wert reduziert sich für das Propylenoxid auf 5 kJ/mol und beim Tetramethylethylenoxid wäre danach die C/C-Spaltung gegenüber der C/O-Bindungsspaltung sogar um ca. 4 kJ/mol begünstigt ²²⁾.

Den Einfluß polarer Substituenten auf die Aktivierungsenergie der "symmetrischen" Oxiranöffnung zeigen die in Tabelle 2 zusammengestellten, durch Rechnungen erhaltenen Werte ¹³⁾.

x) Vergleiche dazu auch die Diskussion zwischen HUISGEN ¹⁷⁾, HARCOURT ¹⁸⁾ und FIRESTONE ¹⁹⁾.

Tabelle 2

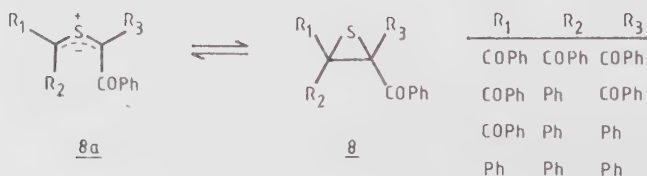
Berechnete Energien ΔG_r (kJ/mol) für die
Umwandlung von Oxiranen in Carbonylylide ¹³⁾

			STO-3G	4-31-G
H	H	<u>a</u>	376.8	263.8
NH ₂	H	<u>b</u>	372.6	259.8
H	CN	<u>c</u>	318.2	209.3
NH ₂	CN	<u>d</u>	268.0	
Ph	H	<u>e</u>	318.2	
CN	CN	<u>f</u>	280.5	

Danach erleichtern Donor-Substituenten die Ringöffnung nur geringfügig, während z.B. Cyano-(7c) oder Phenylgruppen (7e) die C/C-Spaltung sehr viel stärker begünstigen, da die Stabilisierung der Oxirane durch die Substituenten viel geringer ist als die der Ylide.

Die C/C-Spaltung von Oxiranen und Aziridinen ^{x)} verläuft unter Be-

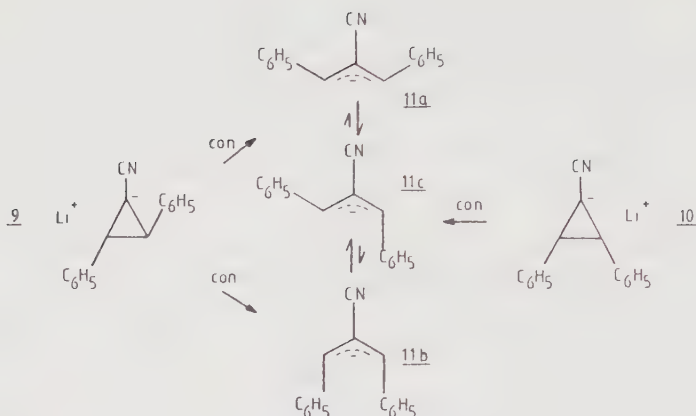
^{x)} Hinweise für eine Spaltung der C/C-Bindung von Thiiranen sind in der Reaktion (8 $\rightleftharpoons$ 8a) gefunden worden ²⁴⁾. Eine Darstellung von Thiocarbonylyliden ist jedoch auch auf anderen Wegen möglich ²³⁾



teilung des freien Elektronenpaares des Heteroatoms als 4-Elektronenprozeß, isoelektronisch zur Cyclopropyl-anionen - Allylanionen - Umlagerung. Entsprechend den Regeln der Orbitalsymmetrie sollte die thermische Öffnung bevorzugt conrotatorisch, die photochemische Reaktion hingegen disrotatorisch erfolgen ²⁵⁾.

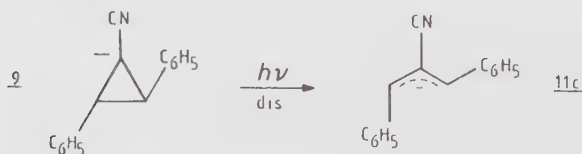


BOCHE et al. ²⁶⁾ haben den stereochemischen Verlauf der Cyclopropyl-Allylanionen-Isomerisierung am Beispiel der 2,3-Diphenyl-cyclopropyl-lithiumverbindungen 9 und 10 untersucht.

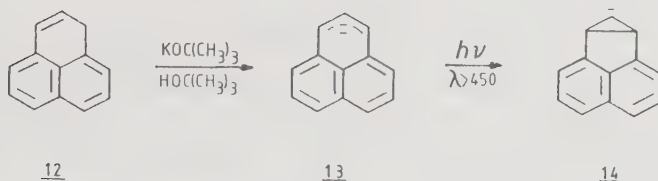


Die Deutung der Experimente wurde allerdings dadurch kompliziert, daß die Ringöffnung von 9 und 10 langsamer erfolgt als die geometrische Isomerisierung der Allylanionen (11a $\rightleftharpoons$ 11c $\rightleftharpoons$ 11b) und außerdem Ionenpaareffekte eine wichtige Rolle spielen. An Hand von kinetischen Daten konnte dennoch ein konrotatorischer Öffnungsmodus wahrscheinlich gemacht werden ^{x)}.

x) Photochemisch erfolgt dagegen die Öffnung des Cyclopropylanions unter Disrotation ²⁷⁾:

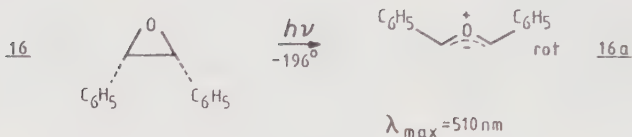
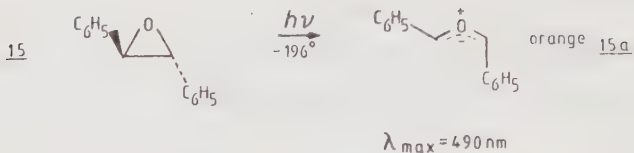


HUNTER ist es erstmals gelungen, den Ringschluß eines Allylanions zum Cyclopropylanion durchzuführen ²⁸⁾: Bei Belichtung des Phenalenenyl-Anions 13 erfolgt disrotatorischer Ringschluß zum Cyclopropylanion 14.

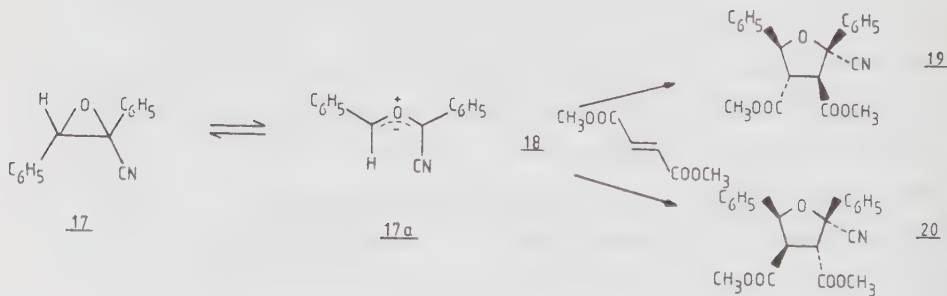


Die thermische Rückreaktion findet bei dieser Temperatur nicht statt, da die aus sterischen Gründen einzig mögliche disrotatorische Ringöffnung offensichtlich eine zu hohe Aktivierungsenergie erfordert ²⁶⁾.

Wie schon erwähnt, reagieren das unsubstituierte Oxiran und Aziridin thermisch oder photochemisch ausschließlich unter Spaltung der heteronuklearen Bindung. In substituierten Derivaten hingegen ist es gelungen, durch kinetische und spektroskopische Untersuchungen nicht nur die Existenz der dipolaren Zwischenstufen sicherzustellen, sondern auch deren Konfiguration. Die nach Bestrahlung des Oxirans 15 bei tiefer Temperatur auftretende Orangefärbung wurde von DO-MINH, TROZZOLO und GRIFFIN einem durch Disrotation entstandenen exo/endo-Ylid 15a zugeschrieben ^{29,30)}, während man das exo/exo-Ylid 16a nach Belichtung des cis-Epoxydes 16 erhält:



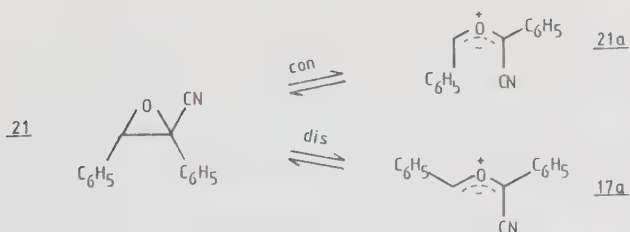
Der stereochemische Verlauf der Öffnung von Oxiranen konnte außerdem an Hand von Abfangexperimenten nachgewiesen werden, da in der Regel die Cycloaddition schneller ist als die Bindungsrotation ^{5, 8, 10, 31-38}). Als ein Beispiel sei die thermische Addition von Fumar-ester an das Oxiran 17 aufgeführt ¹⁰⁾:



In beiden isomeren Cycloadditionsprodukten 19 und 20 sind die Phenylgruppen an C-2 und C-5 cis zueinander angeordnet, d.h. die Addition erfolgte an die durch Konrotation gebildete Zwischenstufe 17a.

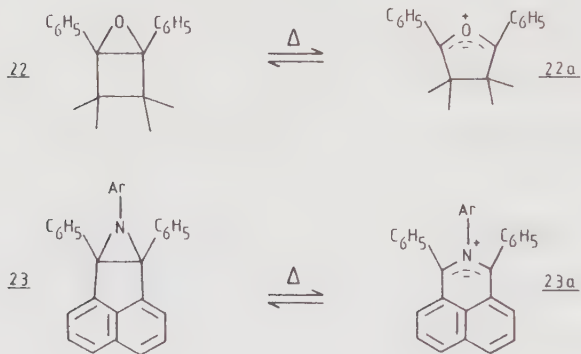
Neben anderen Arbeitskreisen ^{5,39,40)} haben vor allem HUISGEN und Mitarbeiter viel zum Verständnis der Öffnungsmechanismen von Oxiranen und Aziridinen beigetragen.

Der konrotatorisch (thermisch) bzw. disrotatorisch (lichtinduziert) ablaufende C/C-Ringöffnungsmodus von substituierten Oxiranen und Aziridinen wird jedoch nur dann streng eingehalten, wenn sterische Effekte den "erlaubten" Reaktionsweg energetisch nicht benachteiligen. So beträgt für 21 der Energieunterschied $\Delta\Delta G^\ddagger$ zwischen der thermisch induzierten disrotatorischen Ringöffnung zu 17a und der symmetrieerlaubten konrotatorischen Öffnung zu 21a nur 2.1 kJ/mol ^{6,x)}.

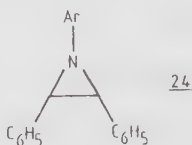


x) Siehe auch die Benzoloxid-Oxepin-Umlagerung ⁴¹⁾, die Reaktionen von Heterohomocyclopolyenen ⁴²⁾ und die Isomerisierung von cis-Benzoltriimin (cis-Benzoltrioxid) in 4,7-Dihydro-1H-1,4,7-triazonin (1,4,7-Trioxonin) ⁴³⁾.

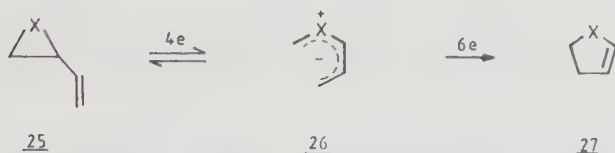
Im Falle der überbrückten Heterocyclopropane 22 und 23 ist dieser sterische Effekt natürlich noch viel gravierender: Schon bei Temperaturen von 100° wird die "verbotene" disrotatorische Ringöffnung zu den Yliden 22a bzw. 23a beobachtet ^{40,44,x}).



x) Die Reaktionsgeschwindigkeit bei 23 ist abhängig von der Art der N-Substituenten. Während bei 24 Elektronendonatoren die konrotatorische Öffnung beschleunigen, führen bei 23 Elektronenakzeptoren zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (disrotatorische Öffnung ⁴⁴).

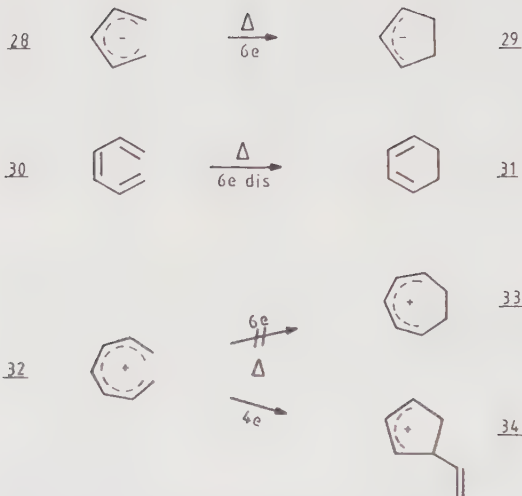


Vinylsubstituierte Heterocyclopropane ⁴⁵⁾ der allgemeinen Struktur 25 haben in jüngster Zeit als potentielle Vorstufen von 2-Heteropentadienyl-Dipolen (26) besondere Beachtung gefunden, welche entweder unter Beteiligung von 4 Elektronen (1,3-Dipole: 26→25) oder von 6 Elektronen (1,5-Dipole: 26→27) reagieren können.

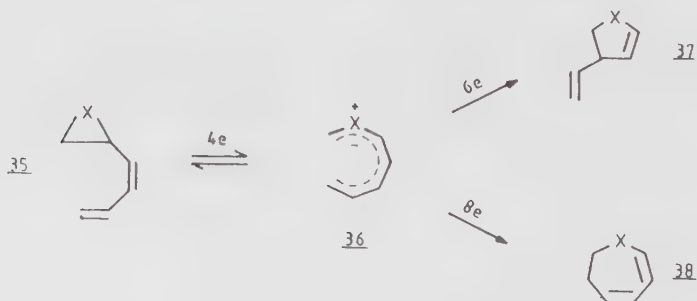


In der Tat ist es gelungen, die Ringerweiterungsreaktion 25→27 im Falle von Vinyloxiranen als Ausgangsprodukte (25, X=O) zu einer präparativ nützlichen, stereoselektiven Synthesemethode für cis- und trans-2,3-Dihydrofurane auszuarbeiten ⁴⁶⁻⁵⁰⁾; auch in der Aza-Reihe sind hierfür einige Beispiele bekannt ^{51,52)}.

Im Gegensatz zu den Reaktionen von 26 und der stereospezifischen Cyclisierung von Hexatrien (30) ⁵³⁾ ist eine eindeutige Aussage über den stereochemischen Verlauf der isoelektronischen Pentadienylanionen-Isomerisierung (28→29) nur an vereinzelten Beispielen gelungen ⁵⁴⁾. Für die Isomerisierung von Heptatrienyl-Kationen (32) liegen bisher nur Beispiele für 1,5-Cyclisierung, nicht aber für 1,7-Cyclisierung vor ⁵⁶⁾.



In Fortführung der Sequenz $\underline{3}$ – $\underline{3a}$, $\underline{25}$ – $\underline{26}$ interessierten wir uns für die Reaktivität von Hetero-heptatrienyl-Dipolen $\underline{36}$, welche ganz entsprechend durch C/C-Spaltung von Butadienylhetero-cyclopropanen zu erhalten wären und neben den genannten Reaktionen auch als 8e-Systeme (d.h. 1,7-Dipole) zu 2,3-Dihydrooxepinen ($\underline{38}$) ($X=O$) bzw. 2,3-Dihydroazepinen ($\underline{38}$) ($X=N$) cyclisieren könnten.



Auf den ersten Blick erscheint die 1,7-Cyclisierung aus Gründen der Entropie nicht sonderlich begünstigt. Trotzdem dominiert die Bildung von Siebenringen gegenüber der von Fünfringen bei Ringschlußreaktionen von Heptatrienylanionen ⁵⁷⁾. Allerdings liegen nur im Falle der Isomerisierung Octatetraen- $\rightarrow$ Cyclooctatrien Informationen über den stereochemischen Verlauf von 8e-Cyclisierungen vor, die im Einklang mit den Regeln der Orbitalsymmetrie konrotatorisch erfolgen ⁵⁹⁾. Die Umlagerung des Nonatetraenyl-Kations verläuft jedoch wiederum unter Beteiligung von 4 Elektronen zum Fünfring ⁵⁶⁾.

Aus präparativer Sicht sind Verbindungen des Typs 35 als Ausgangssubstrate insofern von Interesse, als mit ihnen ein neuer Zugang zu den schwer darstellbaren 2,3-Dihydrooxepinen und -azepinen eröffnet werden könnte ³⁾. Erste Versuche zur Synthese und Isomerisierung von 2-Oxa-heptatrienyl-Dipolen (36) wurden bereits in der Diplomarbeit diskutiert ⁶⁰⁾.

Die Aufgabe der im folgenden beschriebenen Arbeit bestand darin, butadienylsubstituierte Oxirane zu synthetisieren, die als Vorstufen für Dipole des Typs 36 dienen können. Der zweite Teil wird sich mit der thermischen Isomerisierung dieser Oxirane - im speziellen mit 1,7-Cyclisierungsreaktionen von Oxa-heptatrienyl-Dipolen - befassen, während im dritten Teil an einigen ausgewählten Verbindungen photochemische Reaktionen durchgeführt werden. Im vierten und letzten Teil wird die Synthese eines Butadienylaziridins und dessen Reaktionen beschrieben.

II. Allgemeiner Teil

1. Synthese der Oxirane

1.1. Einleitung

Die präparativ einfachste Möglichkeit zur Synthese von Oxiranen ist die elektrophile Reaktion von Peroxysäuren mit Olefinen ^{3,61)}, die stereospezifisch zur Bildung des Dreiringes führt. Ein wichtiges Reagenz dafür ist die meta-Chlorperoxybenzoesäure (mCPBA), welche zum ersten Mal von LYNCH und PAUSACKER dargestellt wurde ⁶²⁾ und in der Zwischenzeit einen großen Anwendungsbereich gefunden hat ⁶³⁾. Als noch stärkeres Epoxidierungsmittel hat sich Trifluorperessigsäure erwiesen ⁶⁴⁾, wobei die entstehende Trifluoressigsäure vorteilhaft mit Hilfe eines anorganischen Puffers abgefangen wird ⁶⁵⁾. In neueren Varianten der elektrophilen Epoxidierung werden metallkatalysierte Reaktionen durchgeführt ^{66,67)}, doch haben diese Methoden noch keine breite Anwendung gefunden. Die Epoxidierung elektronenarmer Doppelbindungen gelingt in alkalischer Lösung mit Hydroperoxiden oder mit der von WEITZ zum ersten Mal durchgeführten nukleophilen Reaktion des H_2O_2 ⁶⁸⁾; diese Methode verläuft in der Regel nicht stereospezifisch. Eine weitere allgemein anwendbare Methode ist die 1,3-Eliminierung, bei der Abgangsgruppen wie Cl^- , Br^- , J^- , OSO_2R^- , NMe_3 oder N_2 durch den Sauerstoff benachbarter Hydroxygruppen verdrängt werden ^{69,70)}. Diese Reaktionen verlaufen stereospezifisch, so daß je nach Wahl der Ausgangsprodukte cis- bzw. trans-Oxirane gewonnen werden ⁷¹⁾. Ein Sonderfall der 1,3-Eliminierung ist die von ERLÉNMEYER entdeckte ⁷²⁾ und von DARZENS für eine grosse Vielfalt von Synthesen ausgearbeitete Glycidester-Kondensation ⁷³⁾.

Hierbei reagieren Anionen von α -Halogencarbonsäurederivaten mit Carbonylverbindungen, wobei in unterschiedlich schnellen Reaktionsschritten Addition des Nukleophils und anschließende 1,3-Eliminierung des Halogens stattfindet. Obwohl diese Reaktion nicht stereospezifisch abläuft ⁷⁴⁾, kann durch Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur Einfluß auf die Produktbildung gewonnen werden. Die Stereoselektivität mancher Darzens-Reaktionen beruht auf der Reversibilität des ersten Reaktionsschrittes, wobei unter Lösungsmiteleinfluß nur die Cyclisierung des thermodynamisch günstigen erythro-Halogenhydrins zum trans-Oxiran führen kann ⁷⁵⁾. Mit Hilfe der Phasentransferkatalyse ist es möglich, stereospezifische ⁷⁵⁾ - und auch stereoselektive ^{76,77)} - Synthesen von Oxiranen durchzuführen. Auch die Reaktionen von Sulfoniumsalzen ⁷⁸⁾, Sulfimiden ⁷⁹⁾, Schwefelanionen ⁸⁰⁾ und Diazoverbindungen ^{81,82)} mit Carbonylkomponenten bieten Wege für die Synthese von Oxiranen.

1.2. Darstellung der Butadienyloxirane 52 und 53

Die Darstellung der Oxirane 52a und 52b gelingt durch regioselektive Epoxidierung mit mCPBA bzw. Trifluorperessigsäure oder durch Knoevenagel-Kondensation von 5-Phenylbutadienal 50 mit Malonester bzw. Malonitril dargestellten Hexatriene 49a und 49b. Darüber und über die Thermolyse dieser Oxirane ist in der Diplomarbeit berichtet worden ⁶⁰⁾.

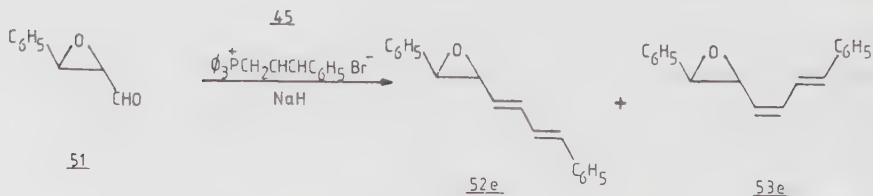
Der wesentliche Reaktionsschritt zur Synthese der Epoxyhexadiene 52c-g und 53c-g beinhaltet die Wittig-Olefinierung des leicht zugänglichen β -Phenylglycidaldehyds 51 ⁸³⁾.

Diese 1953 von WITTIG zum ersten Mal beschriebene Darstellungsmöglichkeit für Olefine⁸⁴⁾, die inzwischen in der industriellen Praxis zur bewährten Synthesemethode von z.B. Vitamin A, Carotinoiden und Wirkstoffen⁸⁵⁾ geworden ist, wurde erfolgreich zur Synthese dieser Oxirane eingesetzt. Dabei erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktion in Benzol als Lösungsmittel und mit Natriumhydrid als Base durchzuführen⁸⁶⁾. Mit diesen Reagenzien erzielt man die besten Ausbeuten, wobei das cis/trans-Verhältnis der 3(Z)- bzw. 3(E)-Butadienyloxirane zwischen 1 : 0.74 und 1 : 7.16 schwankt. Die Diastereomeren werden durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

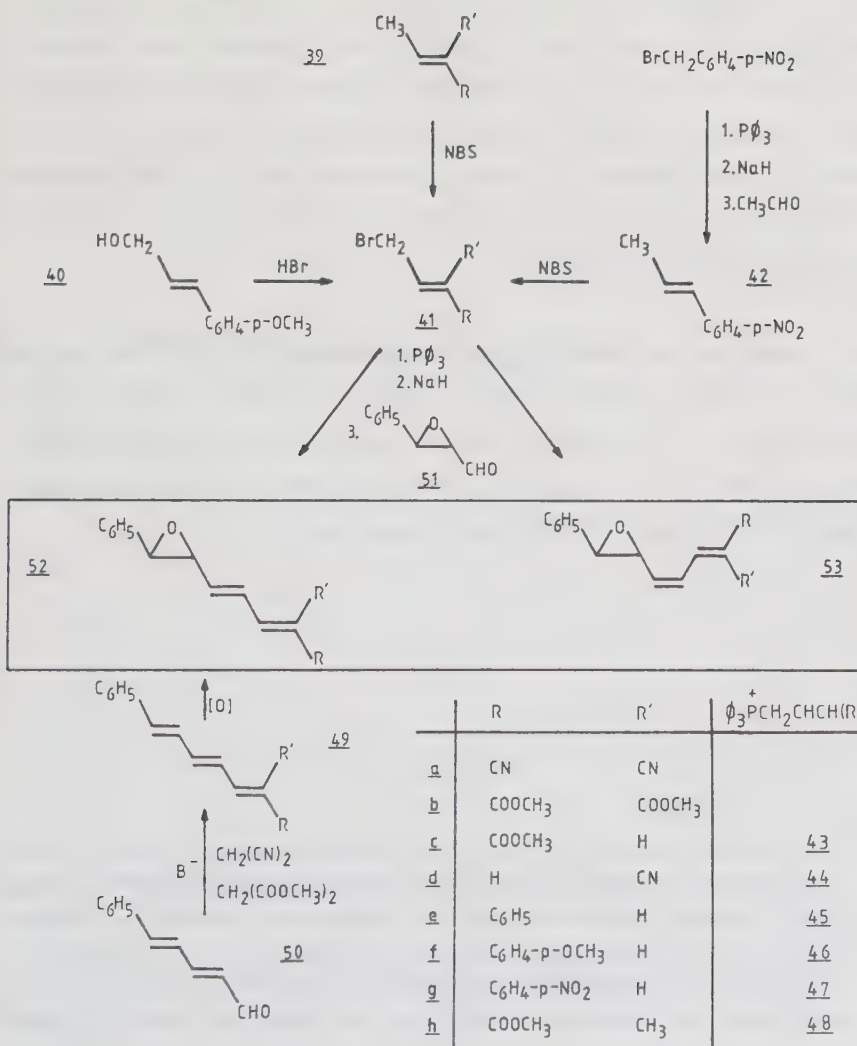
Eine Übersicht der Darstellung der Butadienyloxirane 52a-g und 53c-g ist in Schema 1 auf Seite 17 gezeigt.

1.2.1. Synthese der 1,6-Diphenyl-5,6-epoxyhexadiene (52e und 53e)

Zur Darstellung der Oxirane 52e und 53e wurde 8-Phenylglycidaldehyd 51 mit dem Phosphoniumsalz 45 umgesetzt.



Schema 1



Die Suspension aus Natriumhydrid und Phosphoniumsalz 45⁸⁷⁾ in Benzol wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe der Carbonylverbindung 51 in Benzol erfolgt nach 1 Minute Aufarbeitung des Reaktionsgemisches^{x)}. Die Trennung der isomeren Oxirane 52e und 53e gelingt durch fraktionierte Kristallisation. Neben den im Verhältnis 1:3 gebildeten Verbindungen 52e und 53e werden keine weiteren Isomeren isoliert. Es kann davon ausgegangen werden, daß die terminale Doppelbindung die thermodynamisch günstige trans-Anordnung beibehalten hat und nur die zentrale C=C-Bindung in cis- oder trans-Konfiguration vorliegt⁹¹⁾.

Die Strukturen der Oxirane 52e und 53e ergeben sich aus den ¹H-NMR-Spektren. Weitere Hinweise können aus den IR- und UV-Spektren entnommen werden. Auf wesentliche Unterschiede in den ¹H-NMR-Spektren der diastereomeren Epoxyde soll hier kurz verwiesen werden (eingehende Diskussion der ¹H-NMR-Daten siehe Kapitel 1.3.).

x) Eine erhöhte Reaktivität der Carbonylgruppe in Anwesenheit eines α -ständigen Oxiranringes wurde bei allen Darstellungen von Butadienyloxiranen beobachtet und ist auch schon beschrieben worden^{88,89)}. Über die genauen Ursachen ist noch nicht viel bekannt. Mit der als Horner-Emmons bezeichneten Reaktion war es möglich, Reaktionen an inaktiven Ketogruppen von Steroiden durchzuführen⁹⁰⁾.

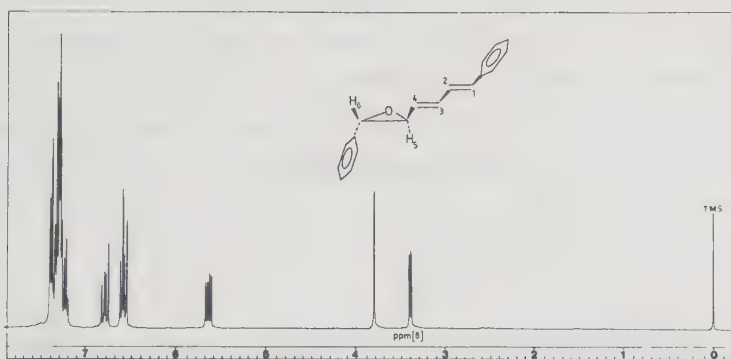


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von 52e (360 MHz, CDCl_3)

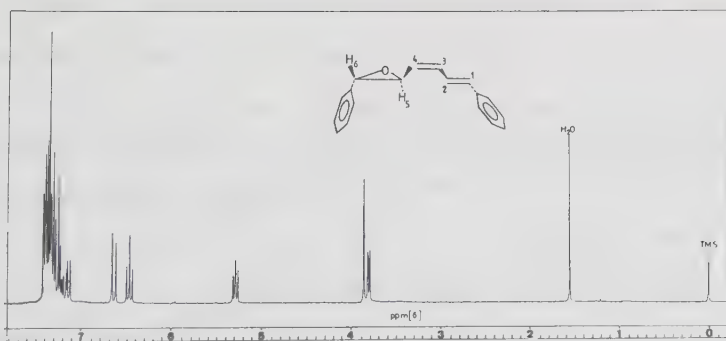


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum von 53e (360 MHz, CDCl_3)

Die ^1H -NMR-Daten von 52e und 53e sind in Tabelle 3 auf Seite 26 zusammengefaßt.

Die Absorption des Protons 2-H der Verbindung 53e erfolgt bei tieferem Feld als die der 3(E)-Verbindung 52e ($\Delta\delta=0.57$ ppm), während die Resonanz von 3-H des Oxirans 52e gegenüber der von 53e um 0.32 ppm bei tieferem Feld stattfindet. Markante Unterschiede in den Absorptionsfrequenzen findet man außerdem bei den Protonen 4-H ($\Delta\delta=0.34$ ppm) und 5-H ($\Delta\delta=0.42$ ppm) der Verbindungen 52e und 53e (siehe auch Tabelle 4 auf Seite 27).

1.2.2. Synthese der Butadienyloxirane 52c,f,g und 53c,d,f,g

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden dieselben Syntheseschritte wie bei 52e und 53e angewandt (siehe Seite 16), in dem β -Phenylglycidaldehyd 51 mit den Phosphoniumsalzen 43, 44, 46 und 47 umgesetzt wurde. Zur Unterscheidung der diastereomeren Oxirane 52 und 53 dienen die gleichen charakteristischen Merkmale in den ^1H -NMR-Spektren wie für 52e und 53e.

So erhält man nach Umsetzung von 51 mit dem Phosphoniumsalz des γ -Bromcrotonesters die methylester-substituierte Verbindung 53c ⁹²⁾

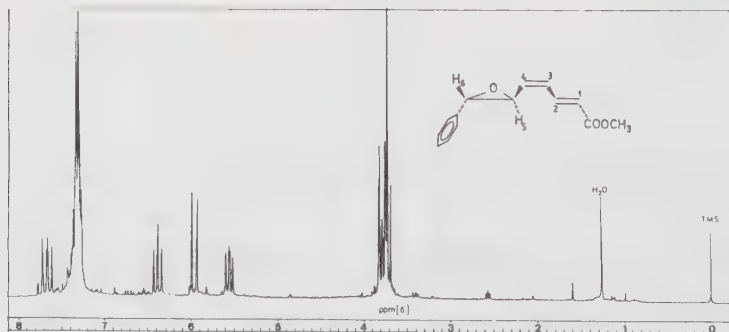


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von 53c (250 MHz, CDCl_3)

und nach entsprechender Umsetzung von 51 mit 44 das 1(Z),3(Z)-Butadienyloxiran 53d, das als einziges Produkt dieser Olefinierungsreaktion isoliert werden kann.

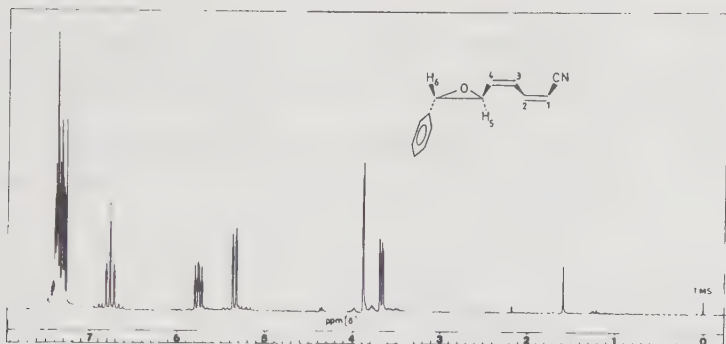


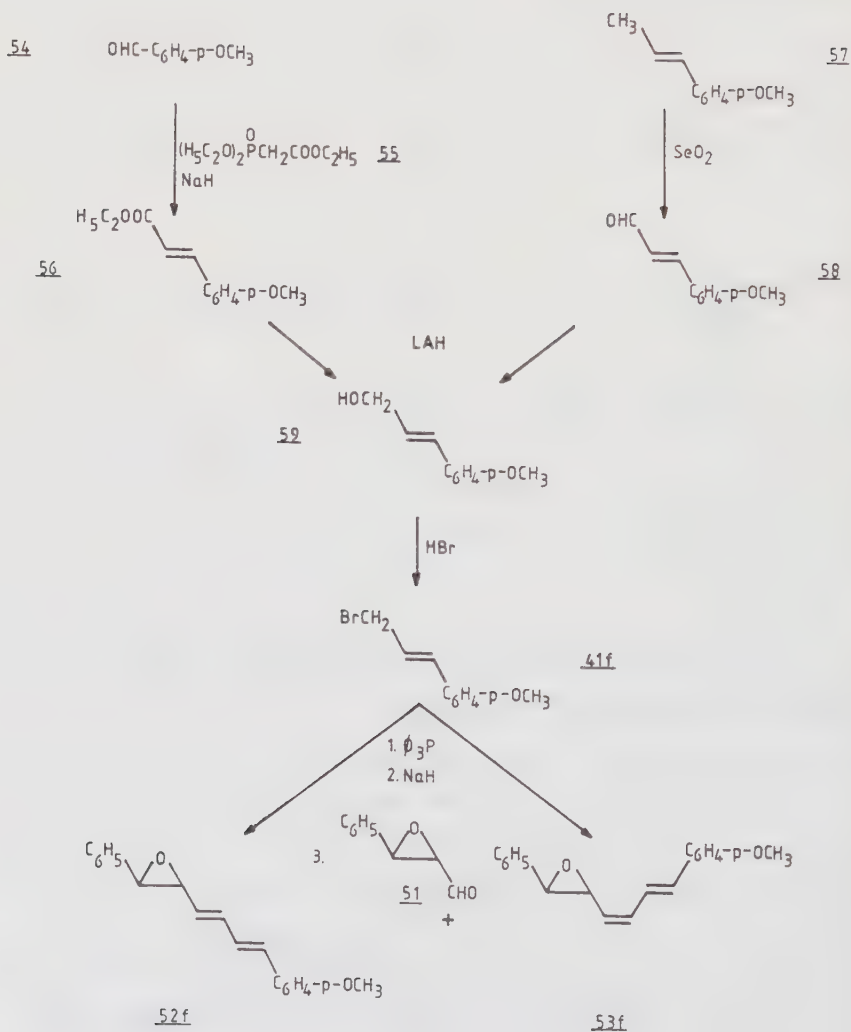
Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum von 53d (250 MHz, CDCl_3)

Zur Darstellung der Vorstufen der Phosphoniumsalze 46 und 47 wurden neue Varianten ausgearbeitet, wobei die Synthese von 46 auf 2 Wegen gelingt (siehe Schema 2 auf Seite 22):

1. Wittig-Horner-Reaktion von Anisaldehyd 54 mit Phosphonessigsäureethylester führt zum p-Methoxyzimtsäureethylester (59)⁹³⁾, dessen Reduktion mit LAH p-Methoxyzimtalkohol (59) liefert⁹⁴⁾.
2. Ausgehend von Anethol 57 erhält man nach Oxidation mit Selendioxid p-Methoxyzimtaldehyd (58)⁹⁵⁾, der wiederum mit LAH zum Alkohol 59 reduziert wird. Nach Umsetzung mit HBr und anschließender Reaktion mit Triphenylphosphin wird das Phosphoniumsalz 46 erhalten.

Durch fraktionierte Kristallisation gelingt die Reindarstellung der Oxirane 52f und 53f.

Schema 2



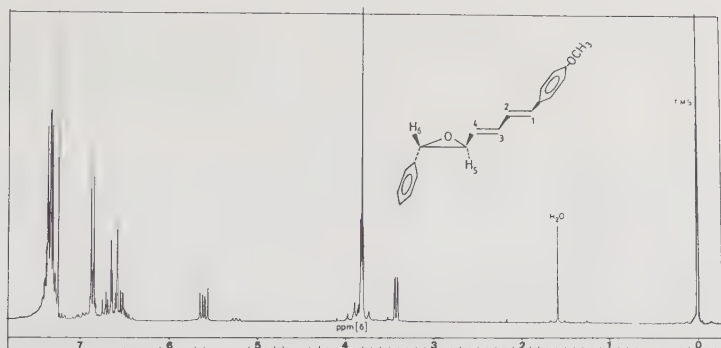


Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 52f (180 MHz, CDCl_3)



Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von 53f (180 MHz, CDCl_3)

Nach Wittig-Olefinierung von (p-Nitro-benzyl)-triphenyl-phosphonium-bromid mit Acetaldehyd erhält man p-Nitro-methyl-styrol (42)⁹⁶⁾, das durch NBS-Bromierung in das Bromid 41g⁹⁷⁾ überführt wird. Die Oxirane 52g und 53g werden auch wieder durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

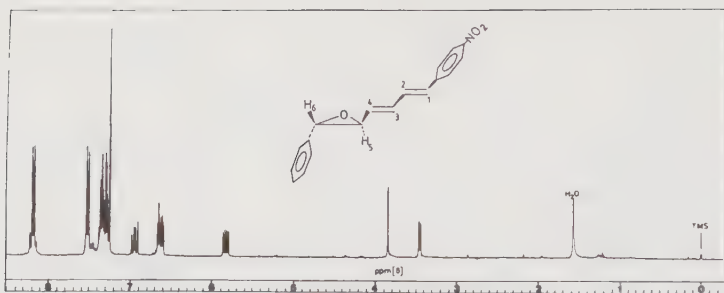


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von 52g (360 MHz, CDCl_3)

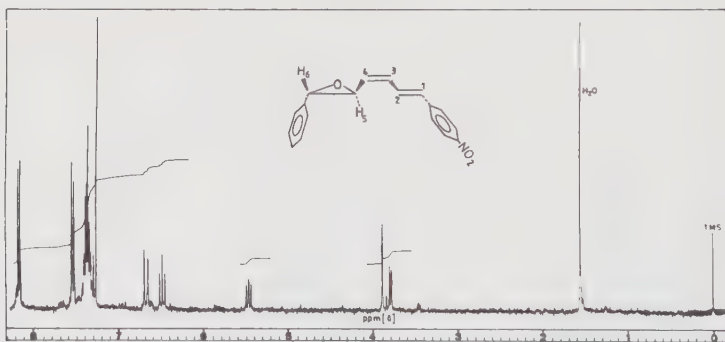


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von 53g (360 MHz, CDCl_3)

Die ^1H -NMR-Daten der Oxirane 52 und 53 sind in Tabelle 3 (Seite 26) zusammengefaßt.

Beide Verbindungen (52g und 53g) haben eine orange Farbe und weisen noch bei $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ einen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 2000$ auf, der gegenüber 52e bzw. 53e um ca. 50 nm bathochrom verschoben ist. Dieser Effekt ist auf die Nitrogruppe in para-Stellung des Aromaten zurückzuführen ⁹⁸⁾.

1.3 Die Strukturen der Butadienyloxirane 52 und 53

Diskussion der ^1H -NMR-Daten

Die ^1H -NMR-Spektren der 3(E)- und (Z)-Butadienyloxirane zeichnen sich durch charakteristische Merkmale aus, deren Unterschiede im folgenden diskutiert werden (vgl. auch Tabellen 3 und 4 Seite 26 und 27). Im einzelnen handelt es sich dabei um drei Punkte:

1. Zuordnung der Konfiguration von Oxiranring und Butadienyl-Teil aus den jeweiligen Kopplungskonstanten.
2. Anisotropieeffekte von a) Butadienylrest und b) Oxiranring
3. Bestimmung der Konformation der C-3/C-4 - Doppelbindung bezüglich des Oxiranringes.

Zu 1. Die Anordnung von Substituenten am Oxiranring lässt sich eindeutig ableiten aus der Größe der Kopplungskonstanten der Ringprotonen, die sich bei cis-Anordnung (4-4.2 Hz) erheblich von der der trans-Anordnung (1.6-2.0 Hz) unterscheidet ^{99,100}).

Die gefundenen Werte liegen für alle dargestellten Butadienyloxirane zwischen 1.8 und 2.0 Hz und belegen somit die trans-Stellung der Phenyl- und Butadienylreste.

Die Konfiguration der Dien-Einheit leitet sich entsprechend von den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen ab. Diese betragen bei cis-Anordnung etwa 11 Hz und bei trans-Anordnung etwa 15 Hz ¹⁰¹).

Zu 2. Die chemische Verschiebung von Wasserstoffen in konjugierten Systemen hängt u.a. ab von der Konfiguration der C=C - Bindungen; d.h. von der relativen Anordnung der jeweiligen Kerne bezüglich der benachbarten Doppelbindungen ^{102,103}).

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Butadienyloxirane 52 und 53 (CDCl₃)

Verb.	δ-Werte							C ₆ H ₅	C ₆ H ₄	OCH ₃	J(Hz)								
	(CH ₃) 1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	J _{1,2}				J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,6}	J _{3,5}	J _{2,4}	J _{1,3}	J _{2,CH₃}	
<u>52a</u> ¹⁾		7.38	6.84	6.50	3.50	3.82		7.3-			11.6	15.0	6.2	1.9					
<u>52b</u> ¹⁾		7.22	6.74	6.01	3.38	3.8		7.1		3.76	12.0	14.8	7.6	2.0					
<u>52c</u> ¹⁾	6.06	7.44	6.65	6.08	3.49	3.89		7.1		3.71	15.8	10.5	15.5	7.2	2.0				
<u>53c</u> ²⁾	5.89	7.69	6.40	5.75	3.78	3.84		7.4		3.82	15.1	12.0	11.0	8.6	1.8		1.0		
<u>52d</u> ²⁾	5.40	7.44	6.83	5.82	3.72	3.92		7.1		3.74	11.0	12.0	11.0	8.5	1.8	0.9	1.1	1.2	
<u>52e</u> ³⁾	6.57	6.58	6.78	5.63	3.39	3.79		7.3			15.1	9.9	15.5	7.8	2.0				
<u>53e</u> ³⁾	6.64	7.15	6.46	5.29	3.81	3.85		7.2			14.8	11.0	11.0	8.2	2.0				
<u>52f</u> ³⁾	6.60	6.57	6.69	5.61	3.43	3.84		7.4-		3.82	15.0	10.0	15.4	8.0	2.0				
<u>53f</u> ³⁾	6.58	7.02	6.44	5.23	3.9-	3.85		7.2	7.34/ 6.86	3.79	15.5	11.2	11.2	9.0	1.9		1.1		
<u>52g</u> ³⁾	6.64	6.64	6.95	5.83	3.8	3.84		7.2	6.84		15.1	10.4	15.5	7.8	1.9				
<u>53g</u> ³⁾	6.67	7.15	6.48	5.46	3.79	3.88		7.4-	8.17/ 8.18/ 7.50		15.0	11.1	11.1	8.5	1.9				
<u>52h</u> ²⁾	(1.99)	7.25	6.79	5.96	3.49	3.85		7.2	7.50	3.80	11.5	15.5	7.5	2.0	0.6			1.2	
<u>53h</u> ²⁾	(2.00)	7.64	6.66	5.58	3.86	3.89		7.3		3.78	12.1	11.1	9.0	2.0	0.8			1.2	

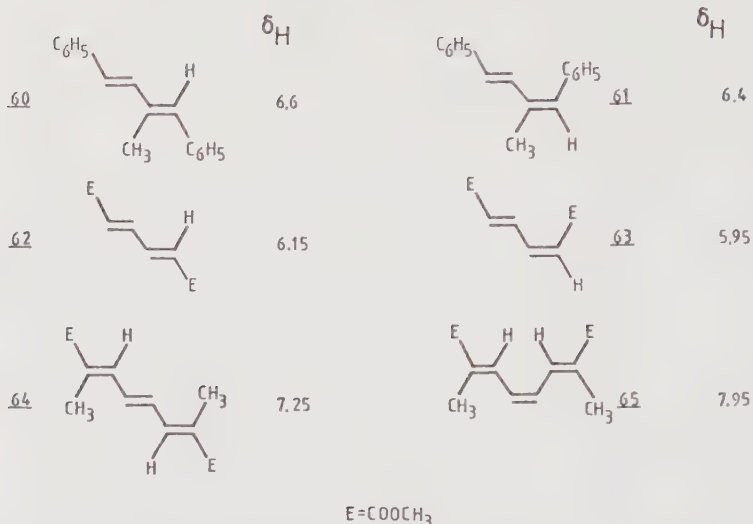
1) 180 MHz 2) 250 MHz 3) 360 MHz

Tabelle 4 Vergleich der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Butadienylloxiranen

Molenbrüche der s-trans-Konformeren (p)

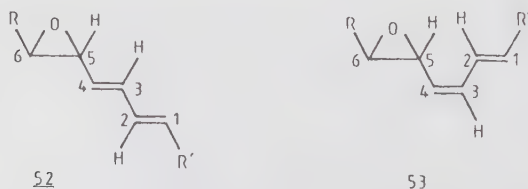
Verb.	δ_{2-H} trans/cis	Diff.	δ_{3-H} trans/cis	Diff.	δ_{4-H} trans/cis	Diff.	δ_{5-H} trans/cis	Diff.	J _{4,5} trans/cis	p ^{x)} trans/cis
<u>3(E)/3(Z)</u>										
<u>52a</u>	7.38		6.84		6.50		3.50		6.2	0.32
<u>52b</u>	7.22		6.74		6.01		3.38		7.6	0.48
<u>52c/52c</u>	7.44/7.69	-0.25	6.65/6.40	0.25	6.08/5.57	0.51	3.49/3.78	-0.29	7.2/8.6	0.44/0.60
<u>52d</u>	7.44		6.83		5.82		3.72		8.5	0.59
<u>52e/52e</u>	6.58/7.15	-0.57	6.78/6.46	0.32	5.63/5.29	0.34	3.39/3.81	-0.42	7.8/8.2	0.51/0.55
<u>52f/52f</u>	6.57/7.02	-0.45	6.69/6.44	0.25	5.61/5.23	0.38	3.43/3.85	-0.42	8.0/9.0	0.53/0.65
<u>52g/52g</u>	6.64/7.15	-0.51	6.95/6.48	0.47	5.83/5.46	0.37	3.45/3.79	-0.34	7.8/8.5	0.51/0.59
<u>52h/52h</u>	7.25/7.64	-0.39	6.79/6.66	0.13	5.96/5.58	0.38	3.49/3.86	-0.37	7.5/9.0	0.47/0.65

x) siehe Seite 30



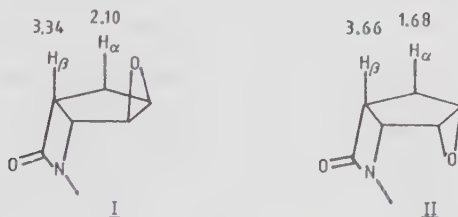
Eine solche Abhängigkeit wurde schon an ähnlichen Systemen wie 1,4-Diphenyl-1,3-hexadienen (60 und 61)¹⁰⁴⁾, Muconestern 62 und 63¹⁰⁵⁾ und Hexatrienen-(1,3,5) 64 und 65¹⁰³⁾ beobachtet. Bei allen 3(Z)-konfigurierten Butadienyloxiranen 52 zeigt sich dieser Effekt in der Tieffeldverschiebung der Signale für die Dreiringprotonen 5-H ($\Delta\delta = 0.29-0.42$ ppm).

- b. Beim Vergleich der Spektren von 52c-g mit denen von 53c-g fällt auf, daß die olefinischen Protonen 2-H in den 3(Z)-Epoxytienen 52 stets bei tieferem Feld absorbieren ($\Delta\delta = 0.25-0.57$ ppm). Umgekehrt erscheinen die Signale für 3-H in den 3(E)-Isomeren 52 bei tieferem Feld ($\Delta\delta = 0.25-0.47$ ppm).



Es liegt nahe, diese Tieffeldverschiebungen auf die magnetische Wirkung des Oxiranringes zurückzuführen (vor allem in den gauche-Konformationen liegen die genannten Wasserstoffe jeweils besonders nahe am Heterocyclus). Offensichtlich übt also der Epoxydring in diesem Falle einen entschirmenden Einfluß auf die benachbarten Kerne aus. Dieser Befund widerspricht der früheren Annahme, daß Oxiranringe ähnliche magnetische Anisotropieeffekte bewirken wie Cyclopropane, er ist indes mit neueren Untersuchungen im Einklang: Detaillierte Messungen an geometrisch fixierten Systemen haben gezeigt, daß bei enger Nachbarschaft zu dem Ringsauerstoff der entschirmende Einfluß überwiegen kann.

An dem von ROBERTS et al. publizierten Beispiel der Isomeren I/II wurde z.B. demonstriert, daß die α -H bei cis-Stellung zum Oxiranring im Gegensatz zu dem β -H nach tieferem Feld verschoben werden ¹⁰⁶⁾.



Schwierigkeiten bei der Voraussage der Effekte entstehen nicht nur wegen der häufigen Unkenntnis der exakten geometrischen Verhältnisse sondern auch wegen des Mangels an brauchbaren und genügend detaillierten Anisotropiemodellen ¹⁰⁷⁾.

Zu 3. Eingehende Untersuchungen mit Hilfe der Raman ¹⁰⁸⁾-, Mikrowellen ¹⁰⁹⁾- und NMR-Spektroskopie ¹¹⁰⁾ haben gezeigt, daß Vinylcyclopropane ein dreizähliges Rotationspotential aufweisen. Es existieren vier energiearme Konformere, von denen die s-cis-Konformation energetisch ungünstig ist. COX hat ermittelt, daß Butadienoxid ebenfalls bevorzugt in der energetisch günstigen s-trans-Konformation vorliegt ¹¹¹⁾. Der Anteil des s-trans-Rotameren läßt sich nach der Formel

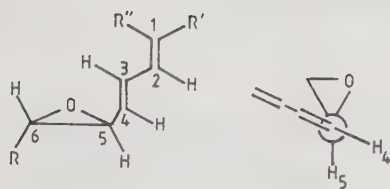
$$p = \frac{J_{2,3} - J_g}{J_t - J_g} \quad \begin{array}{l} J_t = 12 \text{ Hz} \\ J_g = 3.5 \text{ Hz} \end{array}$$

aus der Vinylkopplung berechnen (p: Molenbruch des s-trans-Konformeren J_t/J_g).

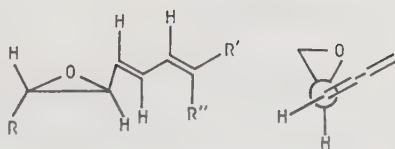
Der Wert $p=0.33$ zeigt eine Gleichverteilung zwischen den beiden gauche-Formen und der s-trans-Form. Werte $p>0.33$ bedeuten, daß die s-trans-Konformation stärker populierte ist. An Hand dieses Verfahrens wurde von BURCHARDT ¹¹²⁾ und SEILER ¹¹³⁾ die Vorzugskonformation diverser substituierter Vinyloxirane berechnet.

Die vier Rotameren der Butadienyloxirane 52 und 53 sind auf Seite 31 dargestellt.

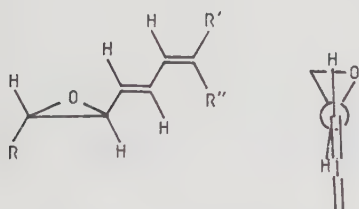
Nach den p-Werten in Tabelle 4 ist im Falle der 3(Z)-konfigurierten Butadienyloxirane die Population der s-trans-Form 53st stets stärker als bei den 3(E)-konfigurierten Verbindungen 52. An Hand von Modellbetrachtungen erscheinen diese Ergebnisse plausibel, da aus sterischen Gründen eine der gauche-Konformationen 53g für die 3(Z)-konfigurierten Butadienyloxirane wegen der Nähe von 2-H zum Oxiranring besonders ungünstig ist.



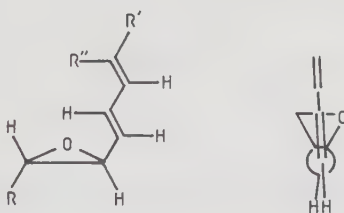
52g1 gauche



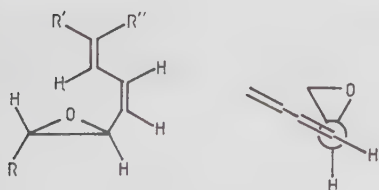
52g2 gauche



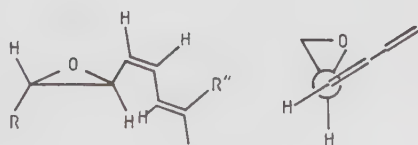
52st s-trans



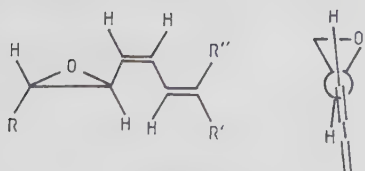
52sc s-cis



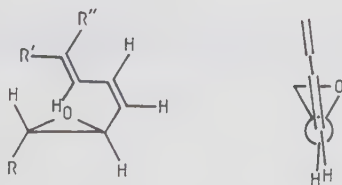
53g1 gauche



53g2 gauche



53st s-trans



53sc s-cis

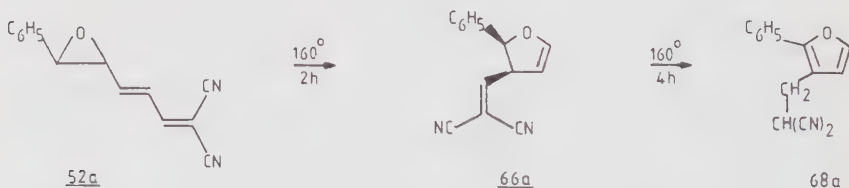
2. Thermolyse der Butadienyloxirane 52a-g und 53c-g

2.1. Einführung

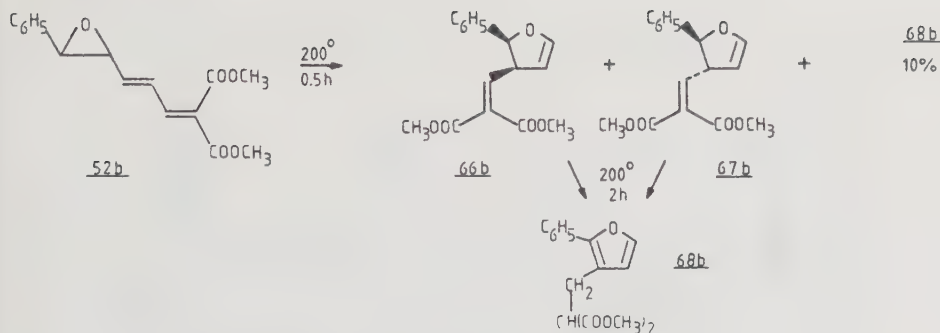
Die thermischen Reaktionen der Butadienyloxirane 52 und 53 werden in sorgfältig gereinigtem Brombenzol oder Isooctan als Lösungsmittel - wenn notwendig im geschlossenen Rohr - durchgeführt. Dazu stellt man die Reaktionsgefäße mit den $3-4 \times 10^{-2}$ molaren Lösungen von 52 und 53 in die vorgeheizten Ölbäder und läßt sie nach abgelaufener Reaktionszeit an der Luft abkühlen.

2.1.1. Thermolyse der Oxirane 52a und 52b

Die Thermolyse dieser Oxirane ist schon in der Diplomarbeit beschrieben worden. Hier werden noch einmal die wichtigsten Ergebnisse zusammengefaßt:



Innerhalb von 2 Stunden lagert das Oxiran 52a bei einer Temperatur von 160° in das cis-Dihydrofuran 66a um, welches nach weiteren 4 Stunden der Erwärmung vollständig zum Alkyldifuran 68a isomerisiert ist.



Bei einer Reaktionstemperatur von 200° wird das Oxiran 52b zu einem Gemisch der Dihydrofurane 66b/67b und in ca. 10% zu dem Ethylfuran 68b als Sekundärprodukt umgelagert.

2.1.2. Thermolyse der Oxirane 52e und 53e

52e: Eine etwa 10^{-2} molare Lösung des Oxirans 52e wird in einem geschmolzenen Glasrohr in Isooctan 1.5 Stunden erhitzt. Nach DC-Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird in 28% Ausbeute das cis-Vinyl-dihydrofuran 66e isoliert.



Die Konfiguration des cis-Dihydrofurans 66e ergibt sich vor allem aus dem ^1H -NMR-Spektrum.

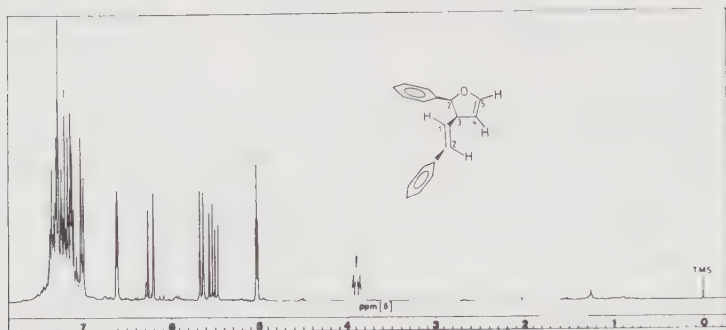
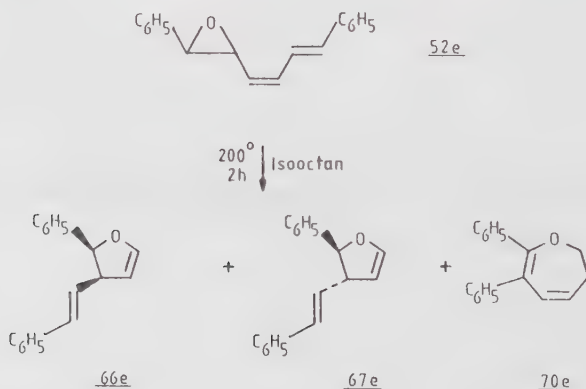


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum von 66e (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 7 auf Seite 48.

Thermolyse von 53e:

Die Isomerisierung des 3(Z)-Oxirans 53e wird bei 200° durchgeführt, wobei für einen quantitativen Umsatz des Oxirans 2 Stunden notwendig sind. Es wird ein Gemisch von 3 Verbindungen isoliert; neben den beiden Dihydrofuranen 66e (56%) und 67e (26%) ist erstmals ein Siebenringprodukt (18%) gebildet worden. Wie die ^1H -NMR-Analyse ergab, handelt es sich dabei um das 6,7-Dihydrooxepin 70e.



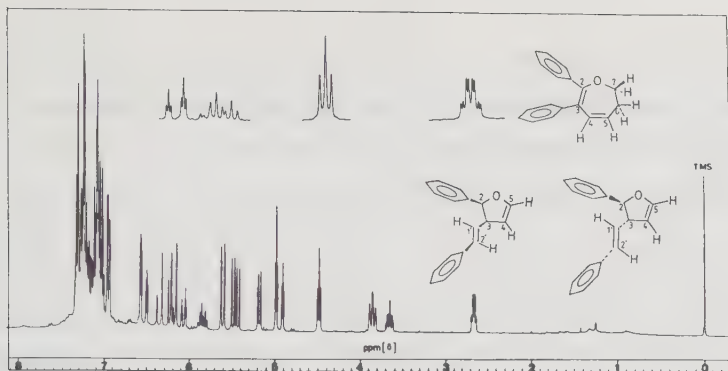


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte 66e, 67e und 70e
Die ^1H -NMR-Daten dieser und der folgenden Verbindungen sind in den
Tabellen 7,8 und 9 auf den Seiten 48 und 49 zusammengefaßt.

Die Strukturzuordnung dieser Isomerisierungsprodukte ließ sich mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie einwandfrei durchführen, obwohl die Analyse des trans-Dihydrofurans 67e und des 6,7-Dihydrooxepins 70e nur aus den Gemischspektren vorgenommen werden konnte.

Die ^1H -NMR-Daten von 66e und 67e sollen hier ausführlich, stellvertretend für alle weiteren Dihydrofurane, besprochen werden.

In allen Spektren dieser Verbindungen ist charakteristisch die Absorption der Vinylether-Protonen 4-H und 5-H bei besonders hohem bzw. tiefem Feld (z.B. $\delta=4.98$ (4-H), $\delta=6.58$ (5-H) für Verbindung 66e). Typisch für das Ringsystem ist auch die Kopplungskonstante $J_{4,5}=2.7$ Hz.

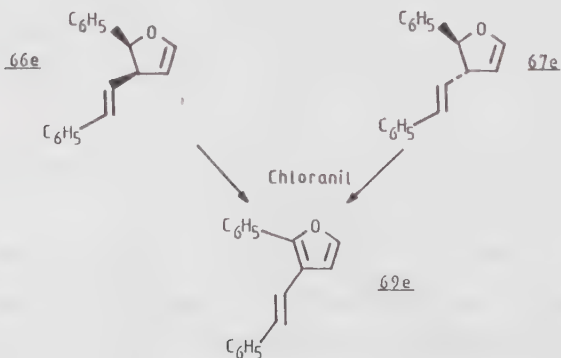
Zur Festlegung der Konfiguration der Zentren an C-2 und C-3 bietet das ^1H -NMR-Spektrum vier Entscheidungskriterien:

1. Das Proton 3-H absorbiert in der trans-Verbindung stets bei höherem Feld als in der cis-Verbindung ($\Delta\delta=0.10-0.28$ ppm). Dies ist eine Folge der diamagnetischen Anisotropie des Phenylringes, der in den 2,3-Dihydrofuranen bevorzugt senkrecht zum Ring angeordnet ist ^{112,114,115}).

2. Infolge des gleichen Effektes wird die Resonanz des olefinischen Protons 1^2H bei cis-Stellung des Phenylringes zum Vinylrest (66e) zu höherem Feld verschoben ($\Delta\delta=0.84$ ppm).
3. Einen ähnlichen Effekt übt ganz entsprechend die Vinylgruppe auf cis-ständige Protonen aus (z.B. 2-H: $\delta=5.60$ (66e); $\delta=5.18$ (67e)).
4. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit besteht in den unterschiedlichen Kopplungskonstanten zwischen 2-H und 3-H. Bei cis-Anordnung wird stets ein kleinerer Wert - entsprechend einem Diederwinkel von $10-20^\circ$ - registriert (7.5-7.9 Hz) als bei trans-Stellung ($J=9.5-10.0$ Hz; Diederwinkel: $130-140^\circ$) ^{116,117}.

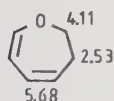
Die trans-Konfiguration im Vinylrest wird wie üblich durch die Größe der Kopplungskonstanten $J_{1,2}'=15.9$ Hz (z.B. 66e) dokumentiert.

Die cis/trans-Beziehung der Isomerenpaare 66e/67e wurde auf chemischem Wege durch ihre oxidative Überführung in die jeweils identischen Furane 69e belegt. Nach DC-Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird in 74% Ausbeute 69e isoliert.

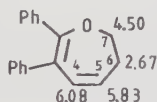


Die Konstitution des 6,7-Dihydrooxepins 70e wurde an Hand der chemischen Verschiebungen und Größe der Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Die Signalzuordnung basiert zum Teil auf dem Vergleich mit den Daten von ähnlichen Systemen (siehe auch Tabelle 8 auf Seite 49):

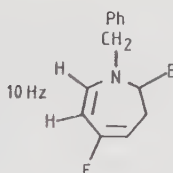
1. Die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen betragen $\delta=6.08$ (4-H), $\delta=5.83$ (5-H), $\delta=2.67$ (6-H) und $\delta=4.50$ (7-H) (siehe auch Verbindung 71) ¹¹⁸⁻¹²⁰).



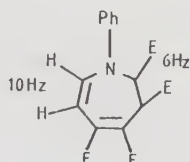
71



70e



72

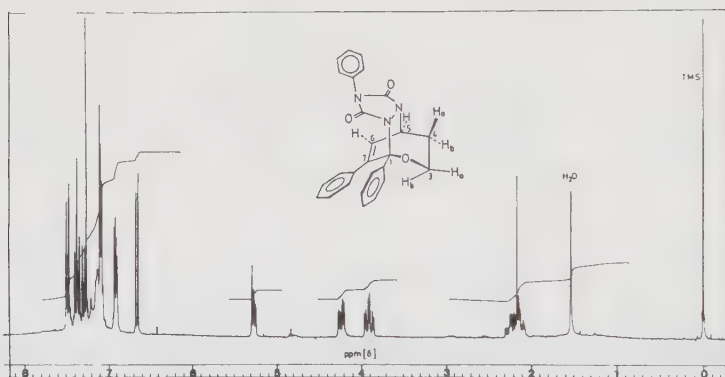


73



2. Die Kopplungskonstante $J_{4,5}$ weist einen für Siebenringe typischen Wert von 11.8 Hz auf (siehe 72 und 73) ^{121,122}).
3. Zwischen 5-H und 6-H (bzw. 6'-H) wird eine Aufspaltung von 4.6 Hz registriert (das Siebenringssystem des 6,7-Dihydrooxepins weist infolge großer Beweglichkeit keine Vorzugskonformation auf).
4. Die Summe der Kopplungskonstanten $[J_{6(6'),7} + J_{6(6''),7}]$ beträgt 9.6 Hz.

Zur weiteren Struktursicherung des Siebenringproduktes 70e diente das Diels-Alder-Addukt 74e, das bei der Reaktion des Thermolyse-gemisches von 53e mit NPTD entsteht. Innerhalb weniger Minuten ist die Umsetzung des Dihydrooxepins quantitativ erfolgt und das Addukt 74e kann aus der Reaktionslösung in kristalliner Form isoliert werden.



Die ¹H-NMR-Daten dieses und der folgenden Addukte sind in Tabelle 9 auf Seite 50 zusammengefaßt.

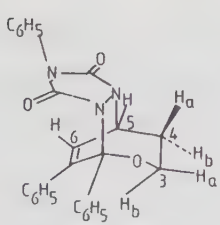
Die Struktur des Adduktes 74e kann an Hand der ^1H -NMR-, UV- und IR-Spektren eindeutig festgelegt werden.

Im UV-Spektrum wird eine Schulter bei 266 nm ($\epsilon=2400$) registriert, die ein Hinweis für den Styrolchromophor im Molekül ist. Im IR-Spektrum solcher Addukte sind charakteristisch die Schwingungsbanden von 1305 cm^{-1} (C-N) und 1510 cm^{-1} (N-N) mittlerer Intensität für die cyclische Imid-Einheit¹²³⁾.

Im ^1H -NMR-Spektrum wird für das Ringproton 6-H ein Dublett bei $\delta=6.65$ mit einer - auch für alle weiteren Addukte - typischen Kopplungskonstanten von 7.0 Hz registriert. Absorptionen der Ringprotonen 4-H ($\delta=2.22/2.10$) und 5-H ($\delta=5.27$) sind charakteristisch für diesen Teil des Moleküls ^{123,124}). Die mit Hilfe der Karplus-Gleichung ¹¹⁶) berechneten Kopplungskonstanten der Ringprotonen sind vergleichbar mit den experimentell ermittelten Werten.

Tabelle 5

Experimentell und rechnerisch
ermittelte Kopplungskonstanten

	Protonen	Diederwinkel	$J_{\text{ber.}}$	$J_{\text{beob.}}$
	5-H/6-H	15°	7.7 Hz	7.0 Hz
	5-H/4b-H	20°	7.2 Hz	5.5 Hz
	5-H/4a-H	110°	0.8 Hz	1 Hz
	4a-H/3b-H	170°	8.9 Hz	11.5 Hz
	4a-H/3a-H	40°	4.7 Hz	5.5 Hz
	4b-H/3a-H	75°	0.3 Hz	1 Hz
	4b-H/3b-H	40°	4.7 Hz	4.5 Hz

74e

Massenspektrum und Elementaranalyse belegen die Zusammensetzung des Moleküls.

2.1.3. Thermolyse der Butadienyloxirane 52c,d,f,g und 53c,d,f,g

Die thermischen Isomerisierungen der 3(E)-Butadienyloxirane 52c,d,f,g werden alle unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt (siehe Tabelle 6 Seite 47). Dabei erhält man in wechselnden Ausbeuten stereoselektiv die cis-Dihydrofurane 66.

Unter den gleichen Bedingungen wie die 3(E)-Oxirane lagern die 3(Z)-Epoxyde 53c,d,f,g jedoch zu einem Gemisch aus cis- und trans-Dihydrofuranen (66 und 67) und Dihydrooxepinen 70 um. Die diastereomeren Dihydrofurane werden wiederum durch Oxidation in die jeweils identischen Furane 69 überführt, während man die Dihydrooxepine 70 nach Diels-Alder-Reaktion mit NPTD in Form der Cycloaddukte 74 isoliert (siehe auch Schema 3 (Seite 46)). Im einzelnen werden folgende Thermolysen durchgeführt:

Während das Oxiran 52c bei 200° innerhalb 1 Stunde zu einem 9:1-Gemisch aus cis- und trans-Dihydrofuran (66c und 67c) isomerisiert, wird nach Pyrolyse von 53c neben den beiden Fünfringen 66c und 67c in 55% Ausbeute das Dihydrooxepin 70c gefunden.

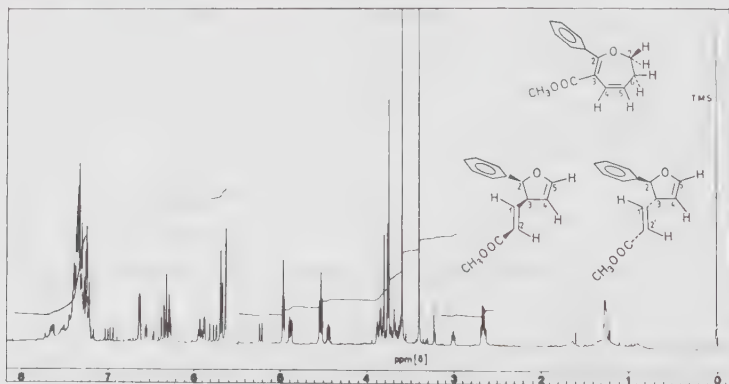


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum von 66c, 67c und 70c (270 MHz, CDCl_3) (Diskussion dieser und der folgenden ^1H -NMR-Spektren später).

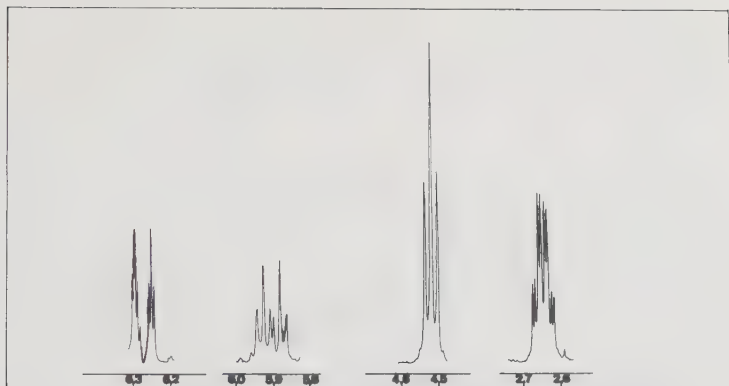


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von 70c (Ausschnitt; 250 MHz, CDCl_3)

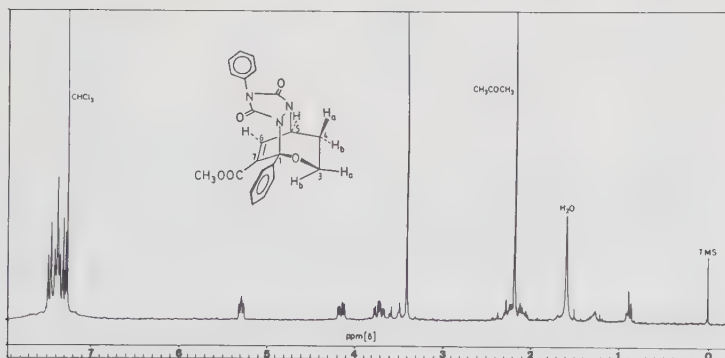


Abb. 14 ^1H -NMR-Spektrum von 74c (360 MHz, CDCl_3)

Für die thermischen Experimente mit 1-cyan-substituierten Epoxyden stand nur die 1(Z),3(Z)-Verbindung 53d zur Verfügung. Nach einstündigem Erhitzen auf 200° wird wiederum neben den Dihydrofuranen (66d und 67d) ein Siebenringprodukt (70d, 40% Ausbeute) isoliert.

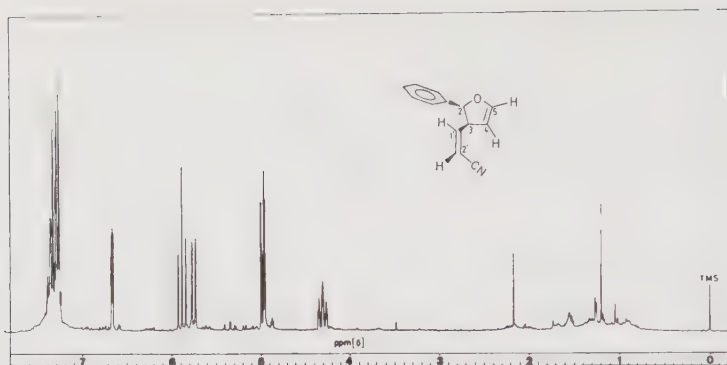


Abb. 15 ^1H -NMR-Spektrum von 66d (250 MHz, CDCl_3)

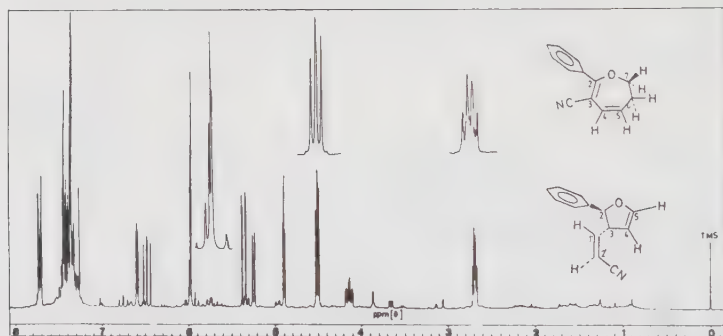


Abb. 16 ^1H -NMR-Spektrum von 67d und 70d (250 MHz, CDCl_3)

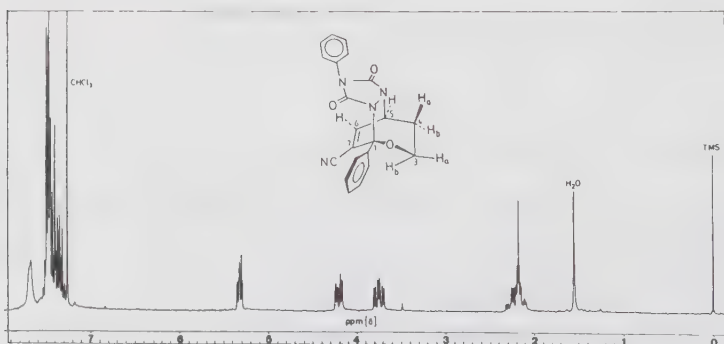


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum von 74d (250 MHz, CDCl_3)

Welchen Einfluß übt ein p-Methoxyphenyl- oder p-Nitrophenyl-Rest am terminalen Kohlenstoffatom C-1 auf die Stabilität der Oxiranbindung aus? Zur Beantwortung dieser Frage werden die Oxirane 52f,g und 53f,g thermolysiert.

Das Oxiran 52f (p-Methoxy-phenyl) lagert bei einer Temperatur von 200° innerhalb von 2 Stunden vollständig zum cis-Dihydrofuran 66f um. Unter denselben Bedingungen isoliert man nach Erwärmen von 53f neben den beiden Dihydrofuranen 66f und 67f das Siebenringprodukt 70f.

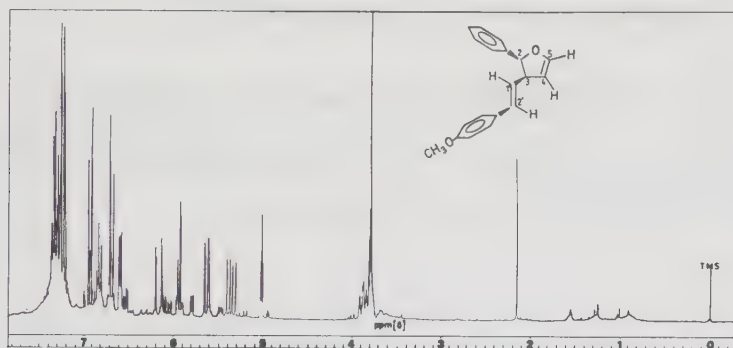


Abb. 18 ^1H -NMR-Spektrum von 66f (270 MHz, CDCl_3)

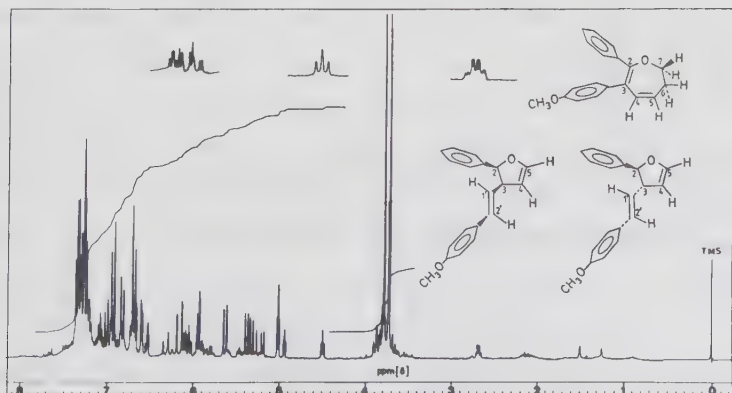


Abb. 19 ^1H -NMR-Spektrum von 66f, 67f und 70f (270 MHz, CDCl_3)

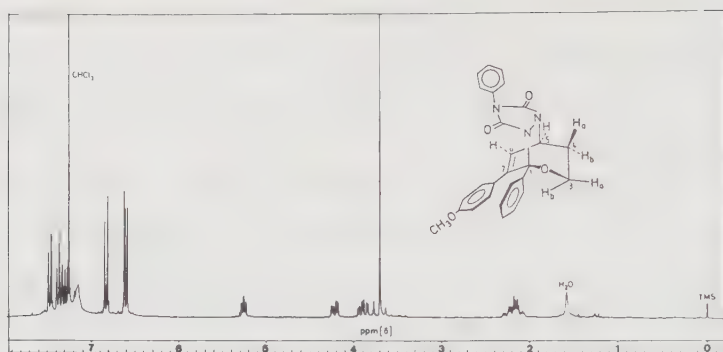


Abb. 20 ^1H -NMR-Spektrum von 74f (360 MHz, CDCl_3)

Andererseits isomerisiert das Epoxytrien 52g (p-Nitro-phenyl) schon bei 170° (1 h) stereoselektiv zu 66g, und 53g zu einem Gemisch aus 66g, 67g und 70g.

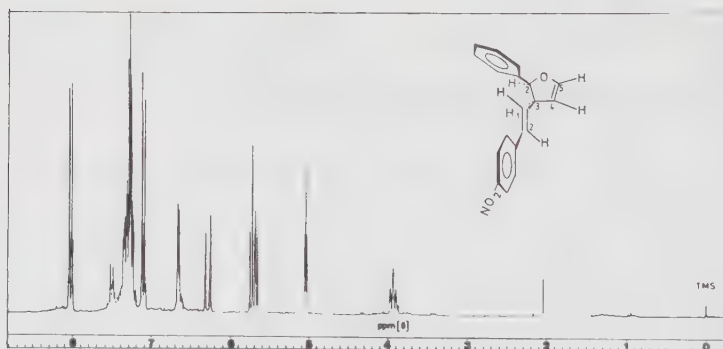


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum von 66g (250 MHz, CDCl_3)

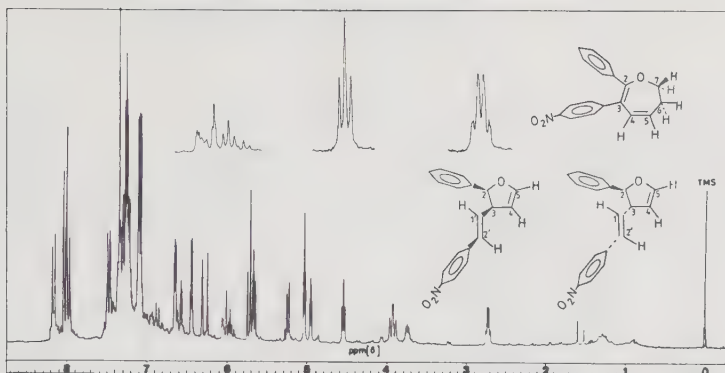


Abb. 22 ^1H -NMR-Spektrum von 66g, 67g und 70g (250 MHz, CDCl_3)

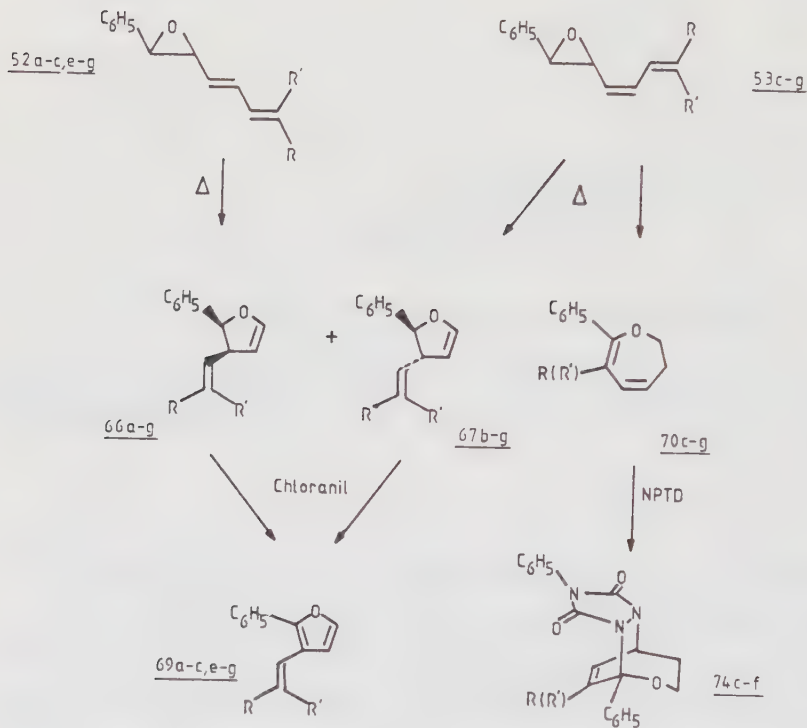
Das Dihydrooxepin 70g reagiert mit NPTD zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem die Isolierung des (instabilen?) Adduktes nicht gelungen ist.

In Anlehnung an die guten Erfahrungen bei den Isomerisierungen von Vinyloxiranen ^{112,113)} wurden die Butadienyloxirane 52c,f,g und 53c,f,g ebenfalls unter Kurzzeitbedingungen thermolysiert. Dazu wird eine benzolische Lösung des Epoxydes in einem Stickstoffstrom durch ein mit Raschig-Ringen gefülltes, elektrisch geheiztes Glasrohr getropft und in einer Kühlfalle aufgefangen.

Ausgehend von den 3(E)-Oxiranen 52c,f,g findet man jedoch eine geringere Selektivität dieser Umlagerungen (siehe Tabelle 6 auf Seite 47). Im Gegensatz dazu erhält man nach Pyrolyse von 53c,f,g die Ringerweiterungsprodukte 66c,f,g, 67c,f,g und 70c,f,g im gleichen Verhältnis wie nach Erwärmen dieser Oxirane in Lösung. Daneben verlaufen alle Reaktionen mit schlechter Ausbeute, was möglicherweise auf zu geringe Verdampfungsgeschwindigkeit zurückgeführt werden kann.

Schema 3

Zusammenfassung der Thermolyseexperimente der
Butadienyloxirane 52/53



	R	R'
<u>a</u>	CN	CN
<u>b</u>	COOCH ₃	COOCH ₃
<u>c</u>	COOCH ₃	H
<u>d</u>	H	CN
<u>e</u>	C ₆ H ₅	H
<u>f</u>	C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	H
<u>g</u>	C ₆ H ₄ -p-NO ₂	H

Tabelle 6

Produktzusammensetzung der Thermolysegemische bei 100% Umsatz der Oxirane

Thermolyse in Lösung					Kurzzeitthermolyse					
Oxiran	Temp/Zeit	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>70</u>	Ausb. (%)	Temp.	<u>66</u>	<u>67</u>	<u>70</u>	Ausb. (%)
<u>52a</u>	160°/2 h	100%			80%					
<u>52b</u>	200°/0.5 h	77%	13%		70% x)	260°	50%	50%		30%
<u>52c</u>	200°/1 h	90%	10%		70%	280°	60%	40%		50%
<u>52c</u>	200°/1 h	30%	15%	55%	80%	280°	31%	13%	56%	52%
<u>52d</u>	200°/1 h	20%	40%	40%	79%					
<u>52e</u>	170°/1.5 h	100%			25%	350°	75%	25%		25%
<u>52e</u>	200°/2 h	56%	26%	18%	29%	350°	56%	25%	19%	20%
<u>52f</u>	200°/2 h	100%			66%	320°	75%	25%		35%
<u>53f</u>	200°/2 h	61%	20%	19%	76%	nur Zersetzungsprodukte				
<u>52g</u>	170°/1 h	100%			30%	300°	76%	24%		15%
<u>52g</u>	170°/1 h	55%	25%	20%	36%	320°	58%	21%	21%	12%

x) darin sind 10% des Ethylfurans
68b als Sekundärprodukt ent-
halten.

Tabelle 7 ^1H -NMR-Daten der 2,3-Dihydrofurane 66 und 67 (CDCl_3)

Verb.	δ -Werte						(CH ₂) 2'-H	Ph	Ar	OOCH ₃	J(Hz)						
	2-H	3-H	4-H	5-H	1'-H	2'-H					J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{3,5}	J _{1',2'}	J _{1',3}	J _{1',CH₃}
<u>66a</u> b)	5.78	4.30	4.90	6.74	6.78		7.6-				9.2	2.6	2.8	1.6		10.3	
<u>66b</u> b)	5.69	4.19	4.90	6.62	6.40		7.3			3.82	9.6	2.6	2.8			11.7	
<u>67b</u> b)	5.29	3.91	4.86	6.57	7.00		7.2			3.62	6.9	2.3	2.3	2.3		10.3	
<u>66c</u> c)	5.64	3.83	4.95	6.61	6.35	5.66	7.6-			3.80	9.8	2.6	2.8	1.8	15.5	8.6	
<u>67c</u> c)	5.23	3.68	4.88	6.55	6.97	5.84	7.5-			3.60	7.5	2.5	2.5	2.0	15.5	8.0	
<u>66d</u> c)	5.82	4.36	5.02	6.76	5.95	5.04	7.1			3.55	10.0	2.7	2.7	1.5	10.5	10.5	
<u>67d</u> c)	5.30	4.18	4.94	6.66	6.55	5.42	7.6-			3.75	7.0	2.8	2.8	2.0	11.0	10.0	
<u>66e</u> a)	5.60	3.74	4.98	6.58	5.37	6.18	7.3				9.7	2.7	2.7	1.9	15.9	8.4	
<u>67e</u> d)	5.18	3.65	4.91	6.50	6.21	6.37	6.9				7.9	2.5	2.5	2.5	16.1	8.2	
<u>66f</u> d)	5.63	3.9-	5.01	6.59	5.35	6.16	7.5-	6.93/	3.72		10.0	2.8	2.8	2.0	15.9	8.6	
<u>67f</u> d)	5.19	3.6	4.95	6.53	6.08	6.32	7.1	6.68			7.8	2.5	2.5	2.5	15.9	8.1	
<u>66g</u> a)	5.69	3.93	5.01	6.61	5.64	6.25	7.5-	7.00/	3.78		9.9	2.7	2.7	1.3	15.9	8.4	
<u>67g</u> e)	5.21	3.72	4.93	6.54	7.5-	7.29	7.0	6.67			7.5	2.5	2.5	2.5			
<u>66h</u> c)	5.67	4.04	4.93	6.62	6.23	(1.72)	7.5-	8.17/			9.5	2.6	2.6	1.8	10.2	1.0	
<u>67h</u> c)	5.23	3.89	4.83	6.55	6.78	(1.72)	7.4-		3.57		7.8	2.2	2.2	2.2	10.0	1.0	

a) 90 MHz b) 180 MHz c) 250 MHz d) 270 MHz e) 360 MHz

Tabelle 8

¹H-NMR-Daten der 6,7-Dihydrooxepine 70 (CDCl₃)

Verb.	δ-Werte						J (Hz)			
	4-H	5-H	6-H	7-H	Ph	Ar OCH ₃	J _{4,5}	J _{4,6(6')}	J _{6(6'),7}	J _{6(6'),7} + J _{6(6'),7}
<u>70c</u> b)	6.30	5.91	2.66	4.53	7.6- 7.2	3.40	12.0	1.9	4.6	9.2
<u>70d</u> a)	6.1-5.95	2.72	4.57	7.8- 7.55				1.6	4.5	9.0
<u>70e</u> b)	6.08	5.83	2.67	4.50	7.4- 6.9		11.8	1.8	4.8	9.6
<u>70f</u> c)	6.07	5.83	2.66	4.66	7.5- 7.1	6.9/ 3.73 6.7	10.8	1.7	4.7	9.4
<u>70g</u> a)	6.1	5.94	2.76	4.54	7.5- 7.2	8.0/ 7.3	11.7	1.6	4.5	9.6

a) 250 MHz b) 270 MHz c) 360 MHz

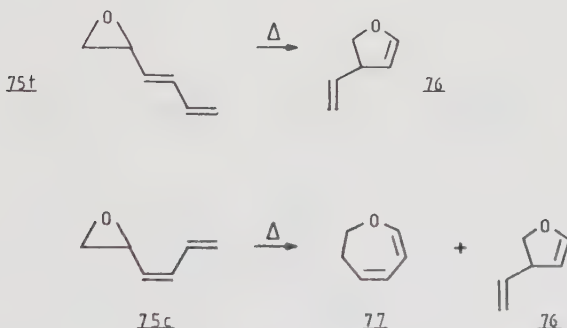
Tabelle 9 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Diels-Alder-Addukte 74 (CDCl_3)

Verb.	δ -Werte							J (Hz)									
	6-H	5-H	4a-H	4b-H	3a-H	3b-H	Ph	OCH ₃	J _{5,6}	J _{4b,5}	J _{4a,5}	J _{4a,4b}	J _{3a,4b}	J _{3b,4b}	J _{3b,4a}	J _{3a,4a}	J _{3a,3b}
<u>74c</u> ^{c)}	7.27	5.27	2.21	2.07	4.14	3.70	7.5- 7.3	3.40	7.0	6.1	0.5	15.3	0.5	3.8	12.5	5.5	13.0
<u>74d</u> ^{a)}	7.58	5.39	2.27	2.17	4.26	3.80	7.8- 7.4		7.0	5.5	1.2	15.8	1.5	4.8	11.5	5.5	13.0
<u>74e</u> ^{b)}	6.65	5.27	2.22	2.10	4.22	3.91	7.5- 6.9		7.0	5.5	1	15.0	1	4.5	11.5	5.5	12.0
<u>74f</u> ^{c)}	6.60	5.25	2.21	2.11	4.21	3.89	7.1- 3.69		7.1	5.5	0.9	15.1	1	4.0	12.5	5.5	12.5

a) 250 MHz b) 270 MHz c) 360 MHz

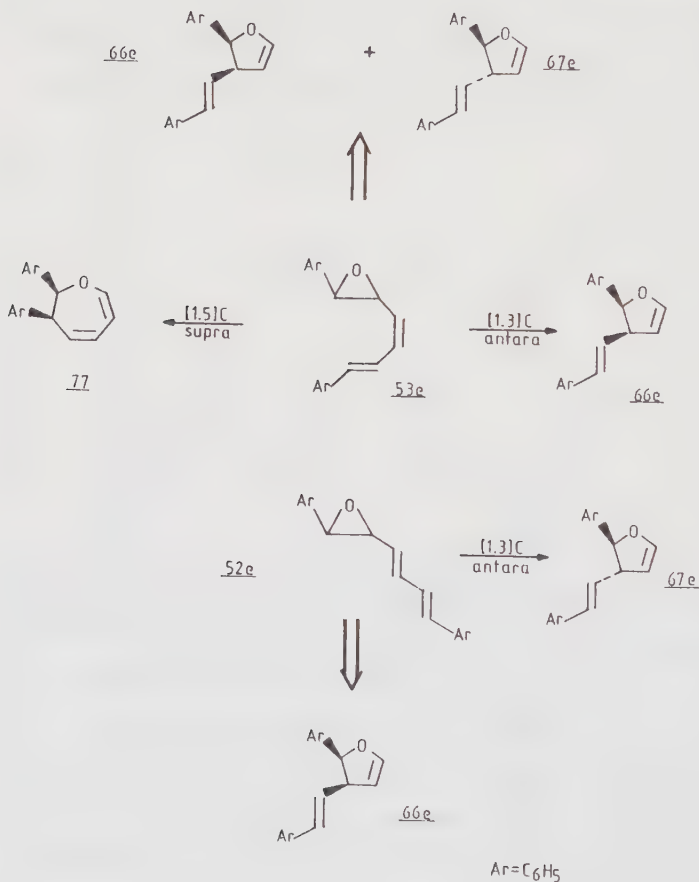
3. Diskussion der Ringerweiterungsreaktionen von Butadienyloxiranen

3(E)-konfigurierte Epoxytriene isomerisieren zu Vinyl-dihydrofuranen, 3(Z)-konfigurierte Oxirane des gleichen Typs gehen jedoch Ringerweiterungsreaktionen zu Dihydrofuranen und Dihydrooxepinen ein. Dies ist das wichtigste Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen.

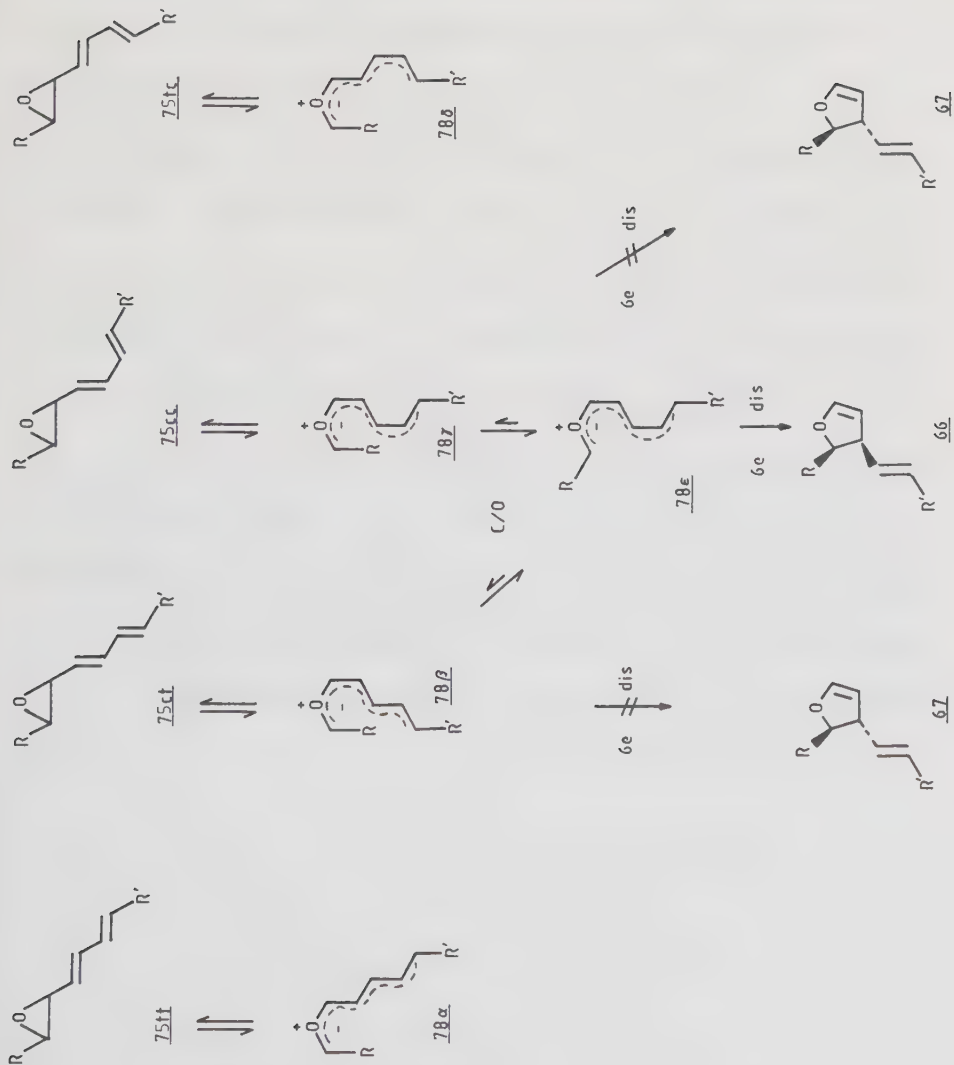


Ein konzertierter Reaktionsverlauf der Ringerweiterungsreaktionen zu den Dihydrofuranen ist von vornherein nicht auszuschließen. So würde der $[\pi 2s + \sigma 2a]$ bzw. $[\pi 2a + \sigma 2s]$ -Prozeß, am Beispiel der Oxirane 52e und 53e in Schema 4 auf Seite 52 dargestellt, von dem 3(Z)-konfigurierten Butadienyloxiran 53e zum cis-Dihydrofuran 66e und der des 3(E)-Butadienyloxirans 52e zum trans-Dihydrofuran 67e führen. Das Ergebnis der Thermolysen ist jedoch mit einem synchronen Reaktionsverlauf nicht vereinbar, da 3(E)-konfigurierte Butadienyloxirane in hoher Stereospezifität zu cis-Dihydrofuranen reagieren und 3(Z)-Butadienyloxirane ein Gemisch aus cis- und trans-Dihydrofuranen liefern.

Schema 4 (die starken Pfeile markieren die tatsächliche Produktbildung)



In Analogie zu Isomerisierungen von substituierten Oxiranen ⁶⁾ und Vinyloxiranen ^{112,113,125)} kann geschlossen werden, daß die Ringerweiterungsreaktionen eingeleitet werden durch Spaltung der Oxiran-C/C-Bindung unter Bildung von dipolaren Zwischenstufen (vgl. Schema 5 Seite 53).



Nach konrotatorischer Öffnung des Oxiranringes werden die Dipole 78 α -6 gebildet, von denen aus Gründen der Geometrie nur die Ylide 78 β und 78 γ direkt zu einem Fünfring reagieren können. Eine derartige 1,5-Cyclisierung ist ein 6e-Prozeß, der im Einklang mit Befunden an isoelektronischen Systemen disrotatorisch (also zu 66) erfolgen sollte ¹²⁶). Das ausschließliche Auftreten der cis-2,3-Dihydrofurane ausgehend von Derivaten des 3(E)-Epoxytriens ist damit zu erklären, daß dem Ringschluß eine rasche C/O-Rotation zu dem exo/endo-Ylid 78 ϵ vorgelagert ist und dieses erst anschließend zu den Dihydrofuranen 66 reagiert (vgl. Schema 5 Seite 53).

Wie kinetische Untersuchungen und Rechnungen übereinstimmend gezeigt haben, ist die C/O-Rotationsbarriere in Carbonylyliden mit Werten von 55 kJ/mol deutlich niedriger als z.B. in Azomethinylyliden oder auch in Allylanionen bzw. -kationen (vgl. Tabelle 10 Seite 56). Deshalb dürfte die Aktivierungsenergie für die Rotation um C/C-Bindungen in dem erweiterten Dipolsystem (siehe Schema 6 Seite 55) deutlich größer sein: Während z.B. die stereochemische Charakteristik der Ringisomeren 79 und 80 bei der Ringerweiterung zu 83 wegen rascher C/O-Rotation (79a $\rightleftharpoons$ 80a) verloren geht, führt die Reaktion der Doppelbindungsisomeren 81 und 80 mit hoher Stereospezifität zu den Dihydrofuranen 83 bzw. 82 ¹¹³).

Schema 6

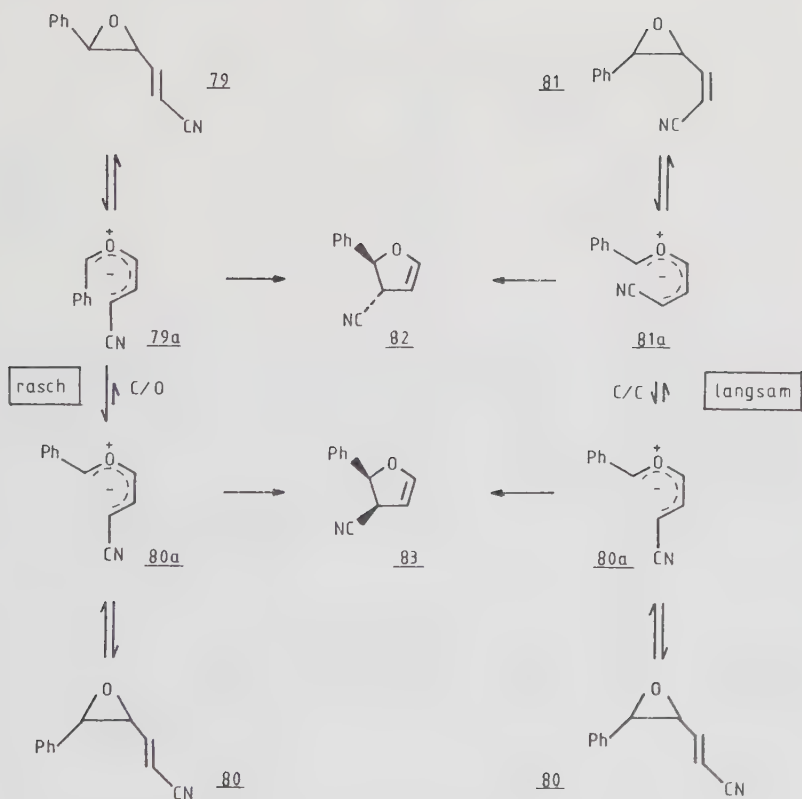
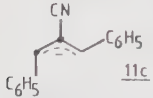
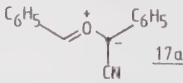
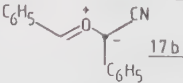
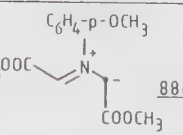


Tabelle 10 Rotationsbarrieren von Carbonyl- und Azomethin-
yliden, Allyl- und Pentadienylanionen und -kationen

	$\Delta G^{\ddagger}$ (kJ/mol)	Temp.	Lit.	Bemerk.
 <u>3a</u>	59	----	127	
 <u>6a</u>	122	----	127	
 <u>84a</u>	71	55°	128	$\Delta G^{\ddagger}$ ist abhängig von der Art des Kations
 <u>11c</u>	69	62°	129	
 <u>85a</u>	88	0°	130	
 <u>86a</u>	125 - 147	----	26	
 <u>87a</u>	63	30°	131	
 <u>87b</u>	67	-50°	132	
 <u>17a</u>	50 - 67	130°	6	
 <u>17b</u>	34 - 55	130°	6	
 <u>88a</u>	-84 - 109	100°	6	

Ausgehend von den 3(Z)-konfigurierten Oxiranen 53c-g entstehen neben cis- und trans-3-Vinyl-dihydrofuranen 66c-g und 67c-g auch Dihydro-oxepine 70c-g.

Die Bildung von Siebenringen ist bis jetzt nur an solchen Butadienyl-(hetero)cyclopropanen beobachtet worden, in denen Dreiring und Dien-Einheit Teil eines Ringes sind:



<u>Verb.</u>		<u>Lit.</u>
<u>89</u>	X=CH ₂	133
<u>90</u>	X=CH-O-CH ₃	134
<u>91</u>	X=O	135
<u>92</u>	X=N-CO ₂ CH ₃	136

Interessant ist der Befund, daß die Reaktionstemperatur für diese Isomerisierung, ähnlich wie in vergleichbaren Fällen ¹³⁷⁾, in der Reihenfolge 92<89<90<91 ansteigt: Während das Aziridin nur 25° für die Reaktion benötigt und die Carbocyclen die Umwandlung bei ca. 110° eingehen, reagiert das Oxiran erst oberhalb 200°. Hinweise für einen Einstufenmechanismus gibt es jedoch nur für die Umlagerung der Carbocyclen 89 und 90.

Die für die durch Isotopenmarkierung nachgewiesene Umlagerung 93 94 bestimmten Aktivierungsparameter sind mit einem konzertierten Mechanismus im Einklang ¹³⁸⁾.



93

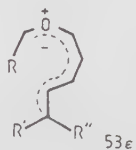
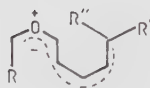
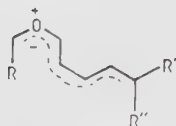
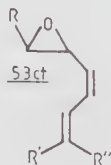
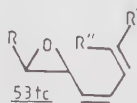
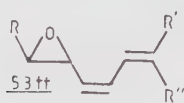
94

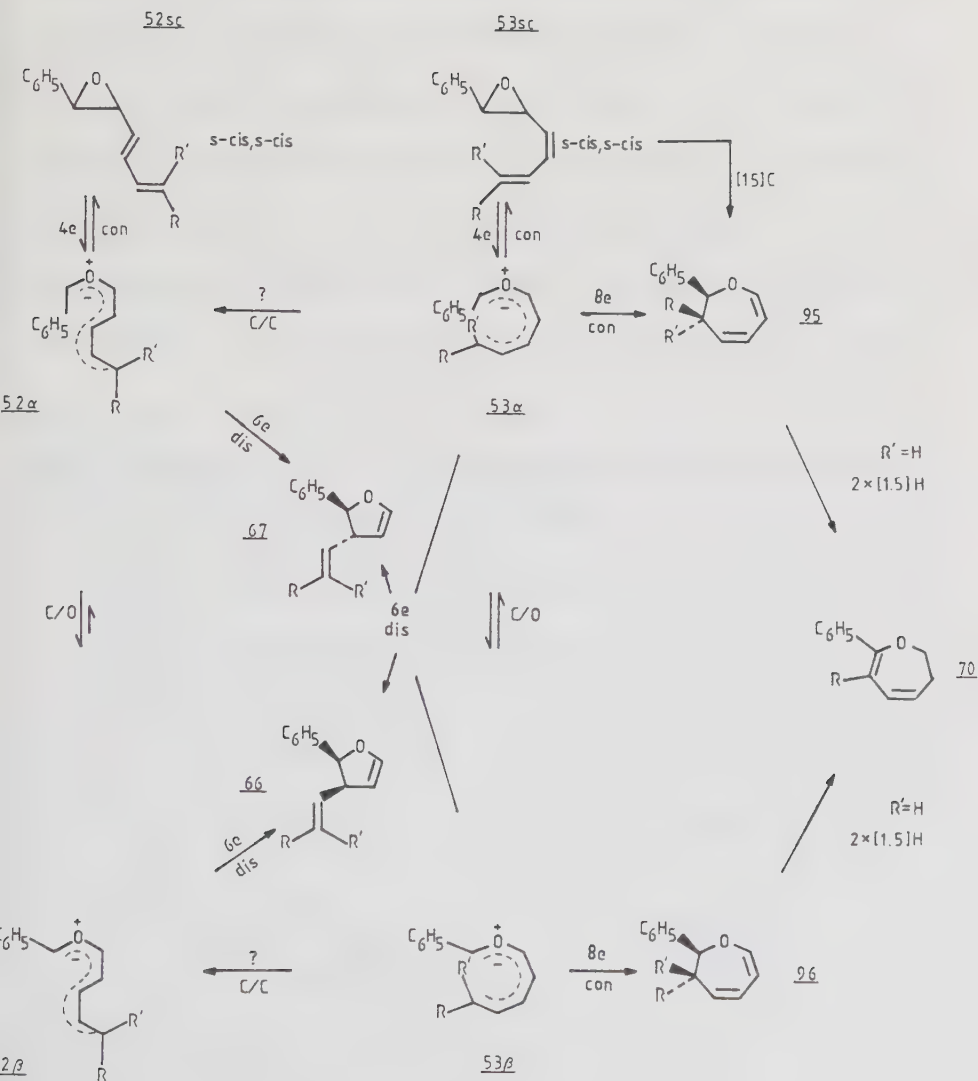
Die Entstehung der Dihydrooxepine 70 aus den 3(Z)-Epoxytrienen 53 dürfte andererseits ebenso wie die der Fünfringprodukte 66 und 67 über dipolare Zwischenstufen zu erklären sein (vgl. Schema 7 auf Seite 59) ^{x)}.

Die überwiegende Bildung der cis-Dihydrofurane 66 in diesen Fällen widerspricht den oben angeführten Argumenten, nach denen über eine solche Mehrstufensequenz ganz bevorzugt trans-Dihydrofurane (67) gebildet werden sollten. Mögliche Erklärungen dieser Diskrepanz sind:

1. Der disrotatorische Ringschluß des Dipols 53 α zum cis-Dihydrofuran 66 verläuft vergleichbar schnell wie die Rotation um die C/O-Bindung, welche zum exo-Ylid 53 β führt.
2. Die Cyclisierung von 53 α erfolgt nicht stereospezifisch.

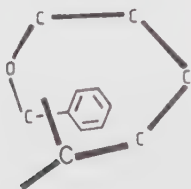
^{x)} Die aus den drei anderen möglichen, planaren Konformationen der 3(Z)-Epoxytriene durch konrotatorische Öffnung gebildeten Dipol-systeme 53 γ , 53 δ und 53 ϵ können nur nach einer energetisch ungünstigen C/C-Rotation (s.o.) in einen der syn-Dipole 53 α /53 β übergehen.



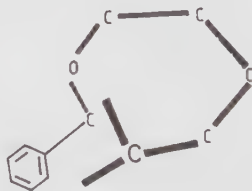


3. 53 α und/oder 53 β (bzw. Zwischenstufen, die aus einer anderen Konformation von 52 entstanden sind) gehen teilweise unter C/C-Rotation in Ylide der Struktur 52 α bzw. 52 β über, welche anschließend zu 66 reagieren. Wie auf Seite 54 (vgl. Tabelle 10) beschrieben, erfordern C/C-Rotationen in delokalisierten Carbonylyliden eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Damit erklären wir u.a. den Befund, daß ausgehend von 52 in keinem Falle Dihydrooxepine gebildet werden, denn dazu müßte mindestens eine C/C-Drehung im Sinne 52 α $\rightarrow$ 53 α oder 52 β $\rightarrow$ 53 β stattfinden. Allerdings ist deshalb a priori der umgekehrte Weg (53 α $\rightarrow$ 52 α bzw. 53 β $\rightarrow$ 52 β) nicht auszuschließen, da mit einer solchen Isomerisierung eine beträchtliche Reduzierung der sterischen Spannung verbunden wäre und mithin die Rotationsbarriere hier kleiner sein könnte.

Für die Bildung der Siebenringprodukte ist die syn-Konfiguration der delokalisierten Dipole notwendige Voraussetzung: Direkte Vorstufen der 8e-Ringschlußreaktion sind mithin 53 α und/oder 53 β . Es muß davon ausgegangen werden, daß diese delokalisierten Ylide 53 α /53 β nicht völlig planar sind, da sterische Hinderungen eine solche Anordnung nicht erlauben. Eine Alternative wird in einer Helixanordnung gesehen, in der Bindungswinkel von ca. 120° möglich sind.



53 $\alpha\alpha$



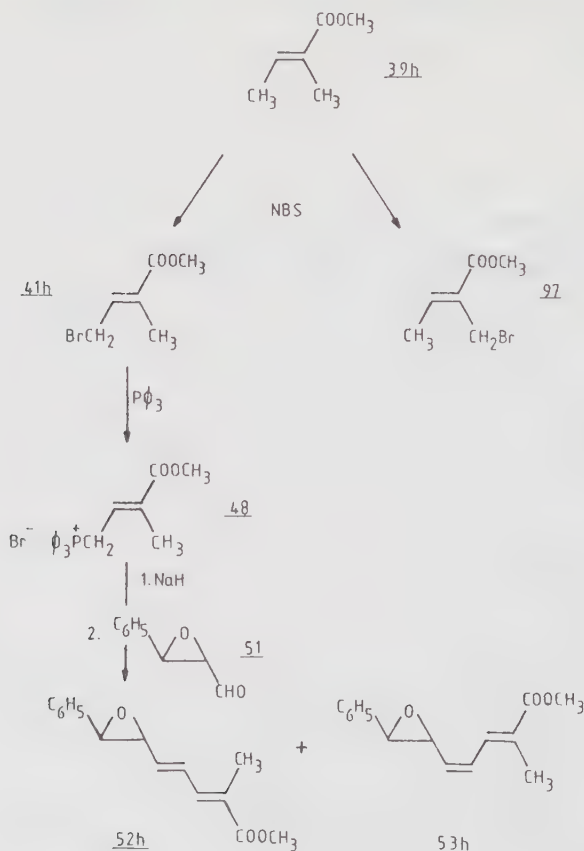
53 $\beta\beta$

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten der 8e-Cyclisierung (53 α $\rightarrow$ 95 bzw. 53 β $\rightarrow$ 96) kann nicht getroffen werden, weil die Konfiguration der Ringschlußzentren in 95 und 96 wegen der unter den Reaktionsbedingungen raschen Isomerisierung zu 70 (zweifache [1,5]-H-Wanderung) unbekannt ist. Aus dem gleichen Grund ist auch keine Aussage darüber möglich, ob als Alternativmechanismus der Dihydrooxepin-Bildung eine [1,5]-C-Verschiebung 53 $\rightarrow$ 95 in Frage kommt. Da sich die Umwandlungstemperaturen für die Isomerenpaare 52/53 praktisch nicht unterscheiden, halten wir jedoch einen solchen Prozeß für wenig wahrscheinlich; in beiden Fällen sollte also die Reaktion mit der Bildung von Carbonyl-Ylid-Zwischenstufen eingeleitet werden.

Eine Klärung der Frage, ob 95 und/oder 96 direktes Cyclisierungsprodukt ist, erhofften wir aus Thermolyseexperimenten mit den terminal disubstituierten Epoxytrien 52h und 53h.

3.1. Synthese der 1-Methoxycarbonyl-1-methyl-5,6-epoxy-hexadiene (52h/53h)

Die Synthese der Oxirane 52h und 53h beginnt mit der NBS-Bromierung von Tiglinsäure-methylester 39h, wobei ein Gemisch von γ - und δ -Brom-tiglinsäure-methylester (41h:97 = 2.6:1) entsteht. Eine Trennung der Isomeren war nicht notwendig¹³⁹, da bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin (stöchiometrische Mengen bezogen auf γ -Brom-tiglinsäure-methylester 41h) bei Raumtemperatur ausschließlich das gewünschte Phosphoniumsalz 48 entsteht (s.u.).



Das Phosphoniumsalz 48 wird in einer Wittig-Reaktion mit β -Phenylglycidaldehyd 51 umgesetzt. Die Isolierung der beiden Oxirane 52h und 53h gelingt durch Säulenchromatographie.

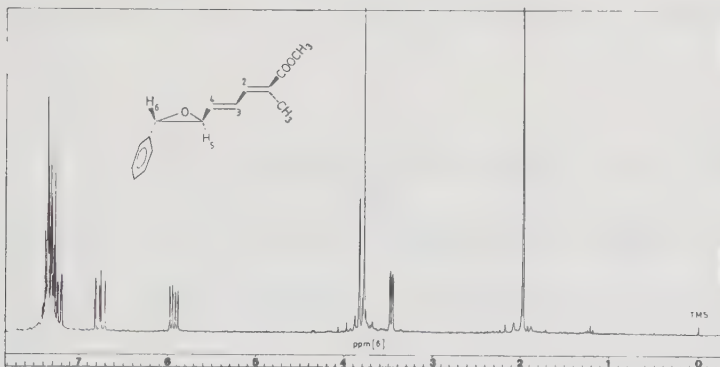


Abb. 23 ^1H -NMR-Spektrum von 52h (250 MHz, CDCl_3)

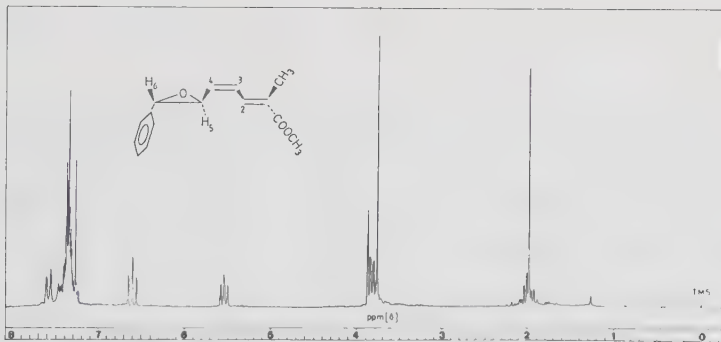


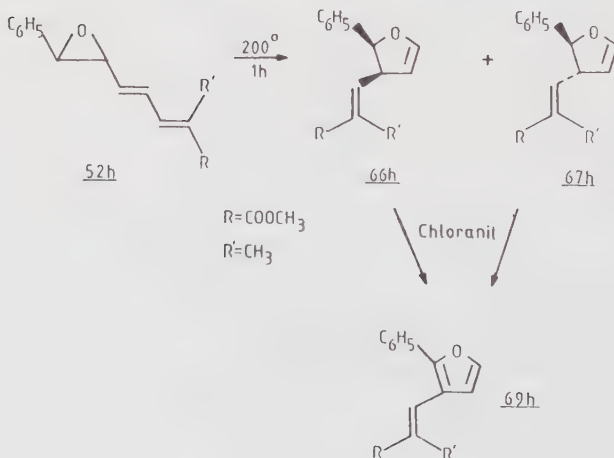
Abb. 24 ^1H -NMR-Spektrum von 53h (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 3 auf Seite 26.

Die Strukturbestimmung dieser Oxirane erfolgt wiederum mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Konfiguration der Methylester- bzw. Methylgruppe läßt sich ableiten aus der chemischen Verschiebung der Protonen 2-H, die bei rel. tiefem Feld ($\delta=7.25$ (52h) bzw. $\delta=7.64$ (53h)) absorbieren ¹⁴⁰⁾ (siehe auch die Diskussion der Strukturen von 117h und 118h).

Thermische Isomerisierung von 52h und 53h

52h: Die Lösung des 3(E)-Oxirans in Isooctan wird 1 Stunde auf 200° erhitzt. Nach Chromatographie des Rohgemisches erhält man ein 11.5:1-Gemisch aus cis-Dihydrofuran 66h und trans-Dihydrofuran 67h in einer Gesamtausbeute von 50%.



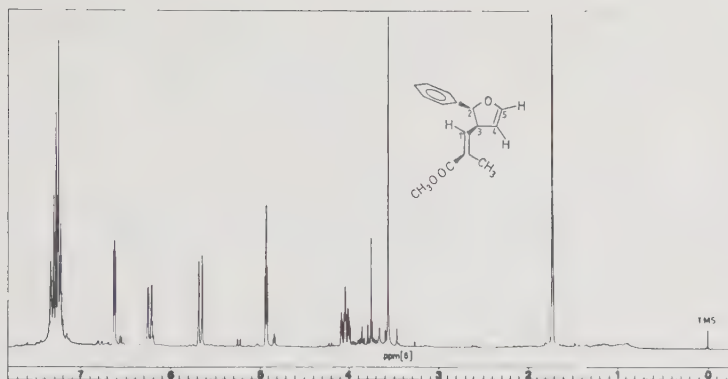


Abb. 25 ^1H -NMR-Spektrum von 66h mit 8% 67h (250 MHz, CDCl_3)

Zum Beweis der cis/trans-Isomerie der beiden Dihydrofurane wird durch Oxidation mit Chloranil das Furan 69h dargestellt.

Thermische Isomerisierung von 53h

Die Umlagerung des 3(Z)-isomeren Oxirans 53h erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die von 52h. Innerhalb 1 Stunde findet bei 200° quantitativer Umsatz des Oxirans statt. Nach Abtrennung des Reaktionsgemisches mit Hilfe präp. DC von höhermolekularem Material, wurden ausschließlich die beiden Dihydrofurane 66h und 67h isoliert. Wird jedoch das Thermolysegemisch an Aluminiumoxid säulenchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel: Cyclohexan), so isoliert man außerdem eine stark verunreinigte Substanz, deren ^1H -NMR-Spektrum mit den zu erwartenden Signalen eines 2,3-Dihydrooxepins übereinstimmt. Das Thermolysegemisch setzt sich wie folgt zusammen: 46% cis-Dihydrofuran 66h, 46% trans-Dihydrofuran 67h und 8% 2,3-Dihydrooxepin 98.

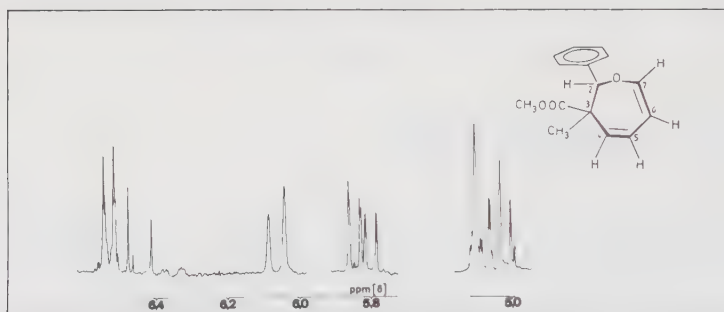
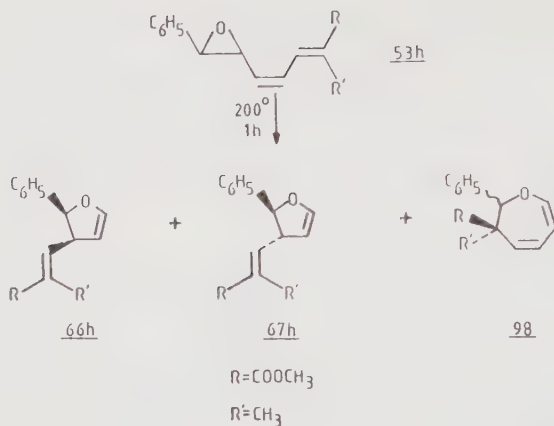


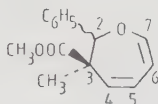
Abb. 26 ^1H -NMR-Spektrum von 98 (Ausschnitt) (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.55\text{--}7.1$ (Ar-H, 5H, m), 6.53 (7-H, dd, $J_{6,7} = 7.1$ Hz, $J_{5,7} = 0.6$ Hz), 6.07 (4-H, dd, $J_{4,5} = 11.0$ Hz, $J_{4,6} = 0.8$ Hz), 5.82 (5-H, dd, $J_{5,6} = 7.9$ Hz), 5.11 (2-H, s), 5.03 (6-H, ddd), 3.65 (OCH_3 , s), 1.22 (CH_3 , s).

Hinweise für die Konstitution des 2,3-Dihydrooxepins 98 ergeben sich an Hand von ^1H -NMR-Vergleichsdaten des von SCHWEIZER und PERHAM charakterisierten unsubstituierten 2,3-Dihydrooxepins 99 ¹¹⁸⁾:



99



98

Protonen	chem. Verschiebung (in δ)	
4-H	5.68	6.07
5-H	5.68	5.82
6-H	4.77	5.03
7-H	6.31	6.52

Die Lage der Signale für die Vinylprotonen des substituierten 2,3-Dihydrooxepins 98 unterscheidet sich nur wenig von der der unsubstituierten Verbindung 99. Lediglich 4-H absorbiert bei einem um 0.4 ppm tieferem Feld.

Leider ist jedoch die Bestimmung der Konfiguration der C-2/C-3-Zentren in dem 2,3-Dihydrooxepin 98 noch nicht gelungen, da die chemischen Verschiebungen von 2-H sowie die der Methylester- und Methylprotonen wegen der hohen Flexibilität des Systems keine deutlichen Abhängigkeiten erkennen lassen (im Unterschied zu den 2,3-Dihydrofuranen).

Zur Identifizierung des 2,3-Dihydrooxepins 98 wird mit NPTD das Diels-Alder-Addukt 100 hergestellt.

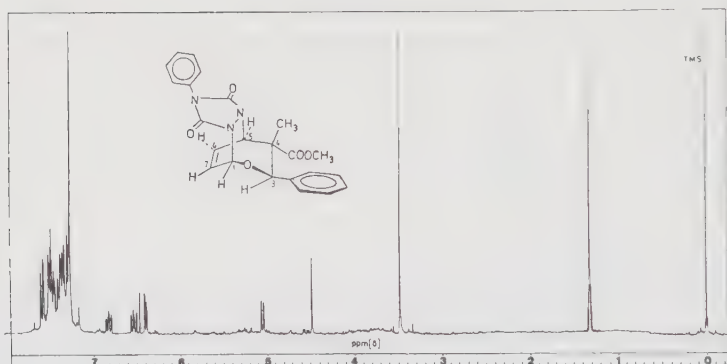
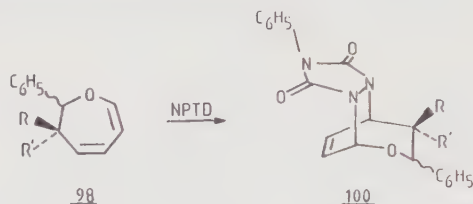


Abb. 27 ^1H -NMR-Spektrum von 100 (250 MHz)

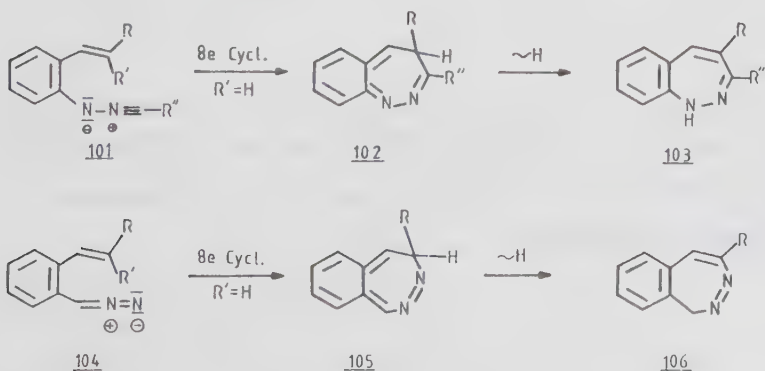
^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.65-7.15 (Ar-H, 10H, m), 6.83 (6-H, ddd, $J_{6,7}$ =8.9 Hz, $J_{1,6}$ =1.2 Hz), 6.55 (7-H, ddd, $J_{1,7}$ =6.0 Hz, $J_{5,7}$ =0.8 Hz), 6.41 (1-H, dd), 5.07 (5-H, dd, $J_{5,6}$ =6.7 Hz), 4.50 (3-H, s), 3.49 (OCH_3 , s), 1.32 (CH_3 , s).

Entgegen der Erwartung ist es auch hier nicht gelungen, die Konfiguration der fraglichen Substituenten zu bestimmen, da ebenfalls keine deutlichen Abhängigkeiten der Protonenresonanzen von einer Vorzugskonformation gefunden werden.

Auf Grund der Tatsache, daß die 1,7-Cyclisierung nur zu einem der möglichen Stereoisomeren führt, kann lediglich vermutet werden, daß es sich bei 98 um dasjenige Produkt handelt, das aus der sterisch günstigeren Vorstufe 53a entstanden ist (siehe Schema 7 Seite 59) (vgl. dazu die Konfiguration der Spiroverbindungen (Seite 102)).

Daß der Einfluß sterischer Faktoren nicht unwesentlich ist, geht aus der für 53h ($R=CH_3$) im Vergleich zu 53c ($R=H$) sehr viel geringeren Ausbeute an Siebenringisomeren hervor. Offensichtlich wird durch den Einfluß der endo-ständigen Methylgruppe entweder schon die Bildung der syn-Dipole 53a/53b in signifikanter Weise benachteiligt oder der Ringschluß zu 95/96 wegen zu starker Verdrillung des π -Systems erschwert.

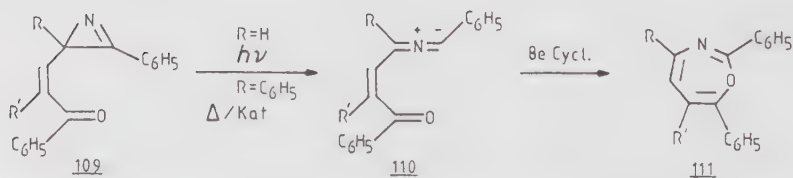
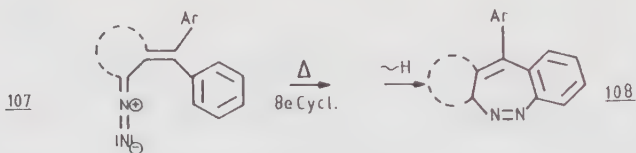
Die hohe Empfindlichkeit von 8e-Cyclisierungen gegenüber sterischen Einflüssen zeigt sich auch im Falle der Nitrilimine 101 und der Diazoverbindungen 104: Während die Derivate mit $R=H$ in guten Ausbeuten zu den Benzodiazepinen 103¹⁴¹⁾ bzw. 106¹⁴²⁾ cyclisieren, reagieren die entsprechenden Vorstufen mit $R' \neq H$ (also z.B. $R=Ph, CH_3$) entweder als 1,1-Dipole (101)¹⁴¹⁾ oder nach Abspaltung von Stickstoff als Carbene (104)¹⁴²⁾.



Es ist bemerkenswert, daß im Gegensatz dazu 6e-Ringschlußreaktionen von 1,5-Dipolen weit weniger durch sterische Hinderung beeinträchtigt werden ^{58,112,113,142).}

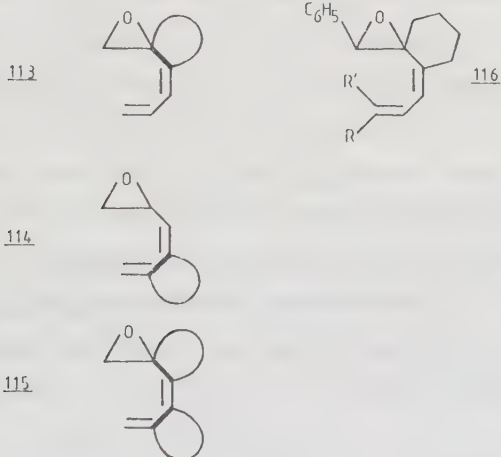
Das unterschiedliche Reaktionsergebnis bei der Thermolyse der 3(E)- und 3(Z)-konfigurierten Butadienyloxirane macht deutlich, daß für Ringerweiterungen von Butadienyloxiranen zu Dihydrooxepinen die Geometrie der Ausgangsverbindung eine entscheidende Rolle spielt. Offensichtlich steigt die Chance der 1,7-Cyclisierung dann, wenn die für den Ringschluß notwendige syn-Geometrie der Zwischenstufe in den jeweiligen Ausgangsprodukten schon präformiert ist.

Im Einklang damit kommt der cis-Konfiguration der zentralen C=C-Bindung in den Diazoverbindungen des Typs 107 ¹⁴³⁾ und in dem Azirin 109 ^{144,145)} essentielle Bedeutung für die jeweiligen 1,7-Cyclisierungen zu.



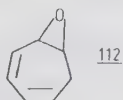
Durch geometrische Fixierung der Butadien-Einheit (Überbrückung von Bindungen) sollte es deshalb möglich sein, die Cyclisierungen in diesem Sinne zu begünstigen.

Als Möglichkeit zur Fixierung der Epoxytrien-Einheit bietet sich die Überbrückung von einer (113/114) oder beider C-C-Einfachbindungen an (vgl. 115) ^{x)}.



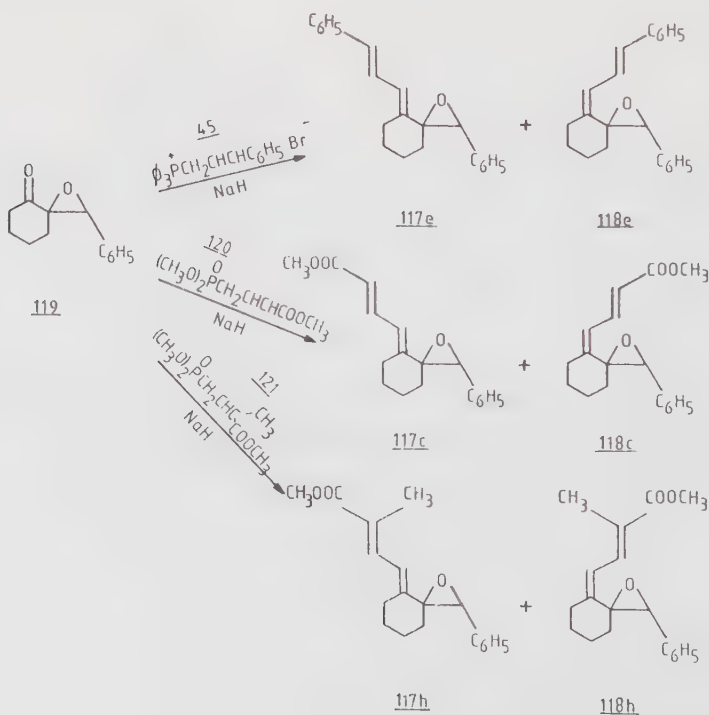
Als Vertreter von Verbindungen des Typs 113 werden im folgenden einige unterschiedlich substituierte Spirooxirane der allgemeinen Struktur 116 besprochen.

x) Einen weiteren Vertreter der fixierten Butadienyloxirane stellt die cyclische Verbindung 112 dar (vgl. Seite 57).

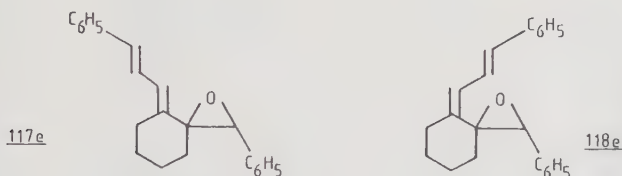


4. Darstellung der Butadienyl-spirooxirane 117c,e,h und 118c,e,h

Als Schlüsselsubstanz für die Darstellung der Oxirane 117c,e,h und 118c,e,h diene Benzylidencyclohexanonoxd 119 ¹⁴⁶⁾, welches schon zur Synthese von Methyliden-spirooxiranen eingesetzt worden war ¹¹³⁾. Die im Vergleich zu β -Phenylglycidaldehyd 51 abgeschwächte Reaktivität des Ketons 119 gegenüber den stabilisierten Yliden der Phosphoniumsalze 45 ⁸⁷⁾, 43 ¹⁴⁷⁾ und 48 zeigte sich daran, daß für die Darstellung der Verbindungen 117e und 118e hohe Reaktionstemperaturen und relativ lange Reaktionszeiten benötigt wurden. Die Ylide der Phosphoniumsalze 48 und 43 waren sogar völlig inaktiv gegenüber dem Keton 119 ¹⁴⁸⁾. Zur Darstellung der Verbindungen 117c,h und 118c,h wurde das Epoxyketon 119 mit den Anionen der Phosphonate 120 und 121 umgesetzt ¹⁴⁹⁾.



4.1. 3-Phenyl-propenyliden-spirooxiran 117e und 118e



Zur Darstellung der Oxirane 117e und 118e wird das Ylid des Phosphoniumsalzes 45 mit dem Epoxyketon 119 zur Reaktion gebracht. Erst nach 12 Stunden Erhitzen des Reaktionsgemisches in Benzol unter Rückfluß hat vollständiger Umsatz stattgefunden. Aus einem Cyclohexan/Ether-Gemisch erhält man bei -20° die (E)-Verbindung 117e in kristalliner Form. Die Mutterlauge wird einer Chromatographie an Aluminiumoxid unterzogen (Laufmittel: Cyclohexan). Mit der ersten Fraktion eluiert man das (Z)-Isomere 118e ^{x)}. Kristalle dieser Verbindung können aus einem n-Hexan/Methylenchlorid-Gemisch bei -20° erhalten werden. Das cis/trans-Verhältnis der isolierten Oxirane (118e/117e) beträgt 1:2.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist die trans-Konfiguration der C-2'/C-3'-Doppelbindung eindeutig bestimmbar aus der Größe der Kopplungskonstanten der Protonen 2'-H und 3'-H ($J_{2',3'} = 15.5$ Hz für 118e und $J_{2',3'} = 15.8$ Hz für 117e) ¹⁰¹⁾.

x)

Die Trennung von cis/trans-isomeren Carotinoiden gelang durch Chromatographie an Aluminiumoxid ¹⁵⁰⁾.

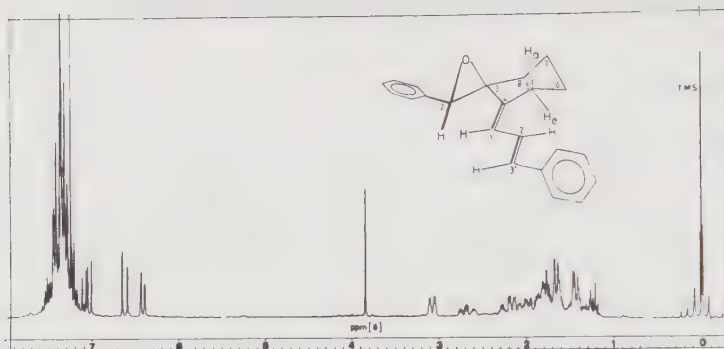


Abb. 28 ^1H -NMR-Spektrum von 117e (250 MHz, CDCl_3)

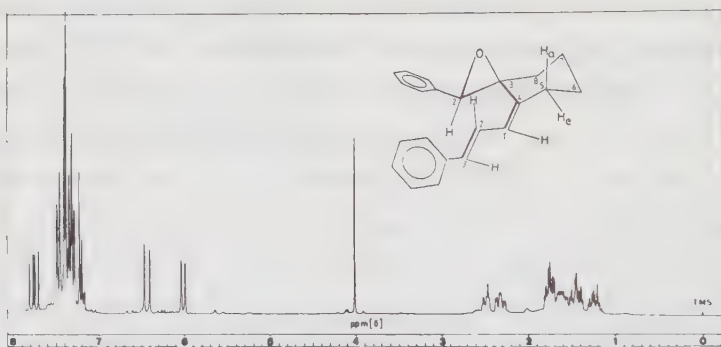
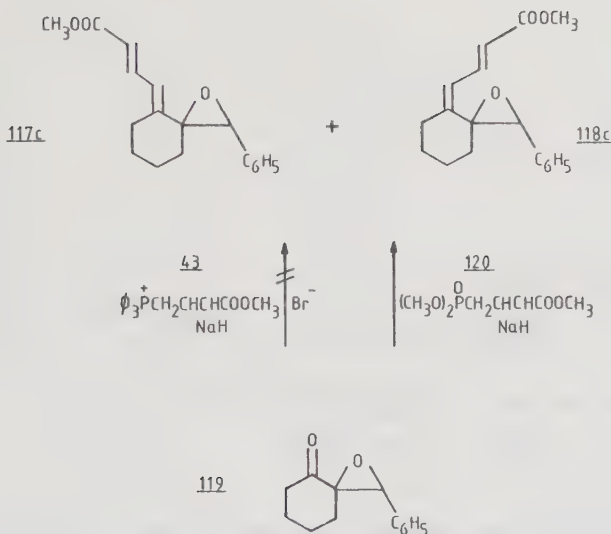


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum von 118e (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 12 (Seite 82).

3-Methoxycarbonyl-propenyliden-spirooxiran 117c und 118c

Da die Nukleophilie des aus dem Phosphoniumsalz 43 und Natriumhydrid gebildeten Ylides für eine Reaktion mit dem Keton 119 nicht ausreichte, wurde die Olefinierung mit dem Phosphonat 120 ¹¹⁰⁾ durchgeführt (151).



Zu Beginn der Umsetzung wird die Temperatur langsam auf 60° erhöht und anschließend die Reaktion 4 Stunden bei dieser Temperatur zu Ende geführt ¹⁵²⁾. Durch Chromatographie und anschließende fraktionierte Kristallisation gelingt es, die beiden Oxirane **117c** und **118c** rein darzustellen. Das cis/trans-Verhältnis der isolierten Produkte beträgt 1:7.2.

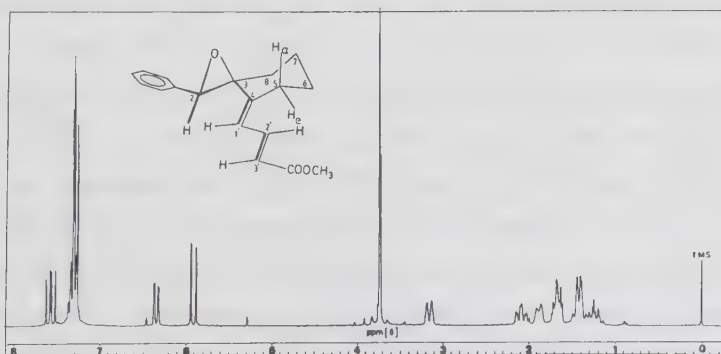


Abb. 30 ¹H-NMR-Spektrum von **117c** (250 MHz, CDCl₃)

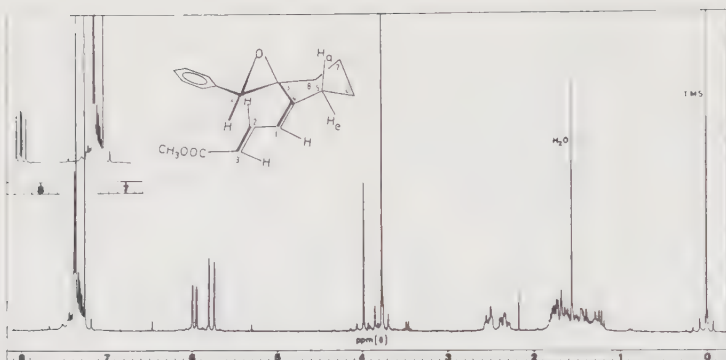


Abb. 31 ^1H -NMR-Spektrum von 118c (250 MHz, CDCl_3)

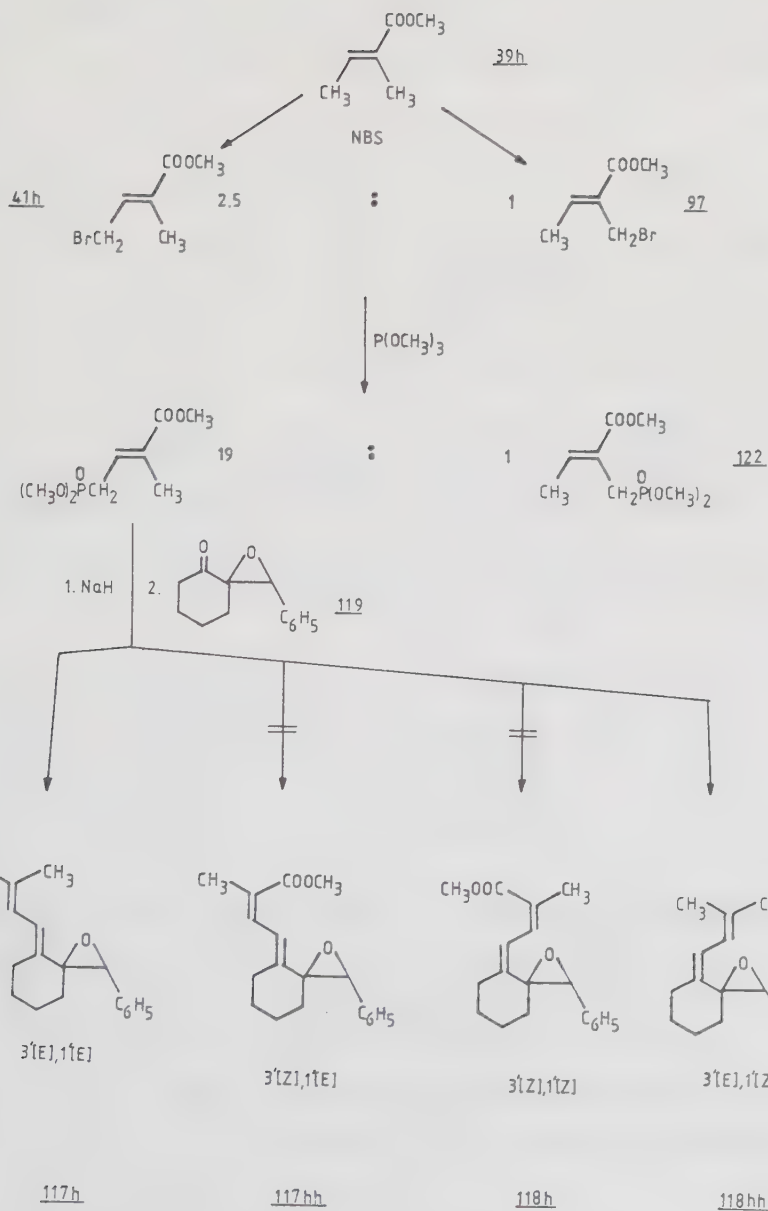
^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 12 (Seite 82).

Aus der Kopplung der olefinischen Protonen $J_{2,3'} = 15.0 \text{ Hz}$ (117c) und $J_{2,3'} = 15.5 \text{ Hz}$ (118c) läßt sich die trans-Beziehung der C-2'/C-3'-Doppelbindung ableiten. Stark ausgeprägte Valenzschwingungsbanden bei 1720 cm^{-1} (117c) und 1715 cm^{-1} (118c) sind ein Hinweis auf α, β -ungesättigte Estergruppen ¹⁵³).

3'-Methoxycarbonyl-butenyliden-spirooxiran 117h und 118h

Die Darstellung der Oxirane 117h und 118h beginnt mit der Synthese von γ -Bromtiglinsäuremethylester 41h (siehe auch Seite 62). Das Bromid wird in den Phosphonester 121 überführt (auf Grund der Synthese werden zwei Phosphonester 121 und 122 isoliert, die im Verhältnis 19:1 gebildet werden), der nach Reaktion mit Natriumhydrid mit dem Keton 119 zu den Oxiranen 117h und 118h reagiert. Die Reindarstellung der Oxirane erfolgte durch Chromatographie der Reaktionsprodukte an Aluminiumoxid. Aus einem Ether/Petrolether-Gemisch kristallisiert die trans-Verbindung 117h bei -20° aus.

Schema 8



Nach Aufnahme der Mutterlauge in einem n-Hexan/Methylenchlorid-Gemisch wird das (Z)-Isomere 118h bei -20° in kristalliner Form erhalten. Das cis/trans-Verhältnis der isolierten Produkte beträgt 1:1.1 .

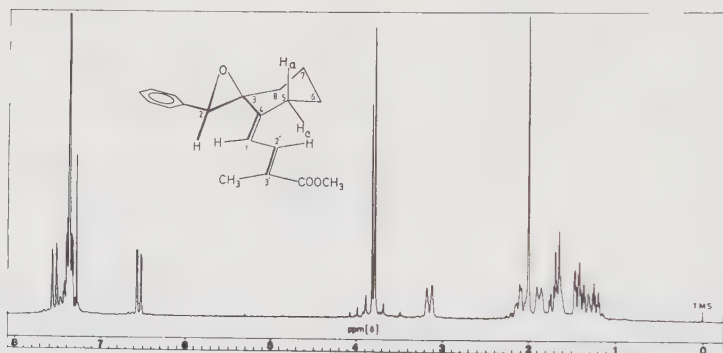


Abb. 32 ^1H -NMR-Spektrum von 117h (250 MHz, CDCl_3)

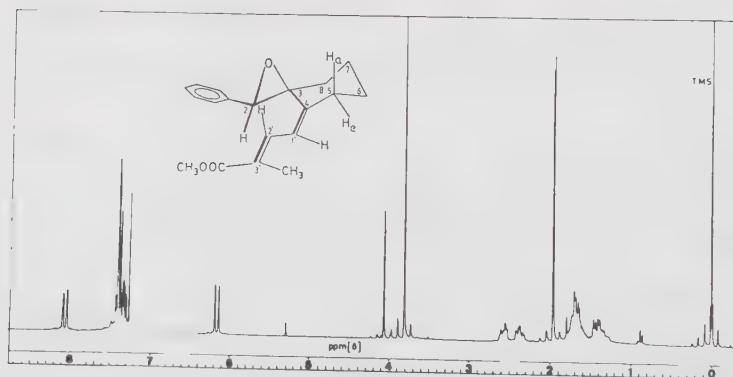
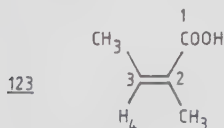


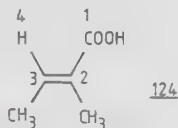
Abb. 33 ^1H -NMR-Spektrum von 118h (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 12 auf Seite 82.

Die Strukturbestimmung der Oxirane 117h und 118h basiert im wesentlichen auf der Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die Zuordnung am Kohlenstoff C-1' gründet sich dabei auf dem von SEILER beobachteten Befund, daß Protonen an diesem C-Atom bei syn-Stellung zum Oxiranring entschirmt werden ⁴⁷⁾. Auf Grund der Absorption von 2'-H bei sehr tiefem Feld ($\delta=7.52$ (117h) und $\delta=8.07$ (118h)), kann von einer cis-Stellung dieses Protons zur Methylestergruppe ausgegangen werden. Wie aus Schema 8 (Seite 77) ersichtlich, können bei der Synthese von 117h und 118h nicht nur zwei, sondern vier konfigurationsisomere Oxirane gebildet werden. Es entstehen aber nur zwei Verbindungen, in denen die Stellung der Methylester- und Methylgruppe mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden kann: Als Vergleichssubstanz dient hierfür 1-Methyl-trans-crotonsäure 124, bei der die Kopplungskonstante zwischen 4-H und ^{13}C -1 7.4 Hz und in der cis-Säure 123 13.2 Hz beträgt ¹⁵⁴⁾.



$$J_{4-H,1-C} = 13.2 \text{ Hz}$$



$$J_{4-H,1-C} = 7.4 \text{ Hz}$$

In den Oxiranen 117h und 118h beträgt die entsprechende Kopplungskonstante jeweils 7 Hz. Damit ist die Konfiguration festgelegt:

117h: 3' (E), 1' (E)

118h: 3' (E), 1' (Z).

4.1.1. Diskussion der Oxiransynthesen

Die Darstellung der Butadienyl- und Spirooxirane (52 und 53/117 und 118) mit Hilfe der Wittig-Olefinierung des Epoxyzimtaldehyds 51 bzw. Cyclohexanon-spirooxirans 119 erwies sich als einfacher und in guten Ausbeuten verlaufender Syntheseweg. Im Einklang mit Literaturbeispielen wird eine große Abhängigkeit der Reaktionszeiten von der Stabilität der Ylide bzw. Phosphonatanionen mit Carbonylen beobachtet (siehe Tabelle 11) ¹⁵⁵). Die bessere Stabilisierung der negativen Ladung in dem Ylid des p-(Nitro-phenyl)-phosphoniumsalzes 47 macht sich z.B. in einer deutlich längeren Reaktionszeit bemerkbar.

Tabelle 11 Reaktionsbedingungen zur Darstellung der
Oxirane 52/53 und 117/118

Verb.	Reaktionszeit	Reaktionstemp.	cis/trans	Ausbeute
<u>53d</u>	2 h	R.T.		11%
<u>52e/53e</u>	1 min	R.T.	1 : 0.74	52%
<u>52f/53f</u>	15 min	R.T.	1 : 0.84	84%
<u>52g/53g</u>	1 h	R.T.	1 : 0.82	75%
<u>52h/53h</u>	1 h	R.T.	1 : 1.7	89%
<u>117c/118c</u>	4 h	60°	1 : 7.16	80%
<u>117e/118e</u>	12 h	80°	1 : 2.08	74%
<u>117h/118h</u>	4 h	R.T.	1 : 1.11	73%

Gegenüber dem Keton 119 wird eine stark herabgesetzte Reaktivität des aus dem Phosphoniumsalz 45 gebildeten Ylides beobachtet ¹⁴⁸⁾. Eine weitere Stabilisierung der negativen Ladung im Ylid durch elektronenziehende Substituenten (43 und 48) führt dazu, daß keine Reaktion mit dem Keton 119 mehr erfolgt. Erst durch Umsetzung mit den Phosphonatanionen ist es möglich, die Oxirane 117c,h und 118c,h zu synthetisieren.

Die Ausbeuten bei den Oxiransynthesen sind in der Regel gut. Es werden weder Cyclopropanierung ^{152,156)} noch 1,4-Addition ¹⁵⁷⁾ an α -Epoxycarbonylverbindungen beobachtet.

4.2. Die Strukturen der Butadienyl-spirooxirane 117 und 118

Die Protonenresonanzspektren der Oxirane 117 und 118 weisen einige für diesen Verbindungstyp charakteristische Merkmale auf, die im folgenden zusammenfassend besprochen werden sollen (vgl. Tabelle 12):

1. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen für 5e-H von der Konfiguration des Vinylrestes an C-1'.
2. Einfluß des Oxiranringes auf die chemische Verschiebung syn- bzw. anti-ständiger Protonen des Propenyliden-restes.

Die Konfiguration des Oxiranprotons 2-H ergibt sich zweifelsfrei aus dem Syntheseweg (die alkalische Epoxidierung mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$ von Benzylidencyclohexanon liefert nur das Diastereomere 119 ¹⁵⁸⁾).

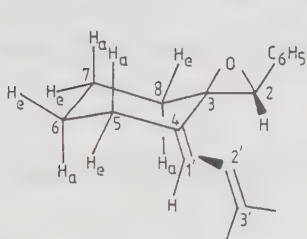
¹H-NMR-Daten der Butadienyl-spirooxirane 117 und 118

Verb.	6-Werte					(250 MHz, CDCl ₃)					J(Hz)			
	3'-H	2'-H	1'-H	5e-H	5a-H	aliph. H	Ph	OOH-3	CH ₂ -3		J _{1',2'}	J _{2',3'}	J _{1',5a}	J _{2',CH₃}
<u>117c</u>	5.92	7.57	6.35	3.72	3.16	2.08	7.4- 7.2	3.75			11.8	15.0	1.7	
<u>118c</u>	5.79	8.25	5.99	3.99	2.52	2.34	7.6- 7.3	3.78			11.5	15.5	0.8	
<u>117e</u>	6.66	7.09	6.45	3.86	3.08	2.68	7.8- 7.15				11.1	15.5	1.5	
<u>118e</u>	6.49	7.82	6.07	4.05	2.51	2.34	7.7- 7.2				11.0	15.8	0.5	
<u>117h</u>		7.52	6.53	3.80	3.13	2.19	7.4- 7.2	3.77	1.99		12.0		2.0	1.3
<u>118h</u>		8.07	6.17	4.06	2.58	2.37	7.6- 7.2	3.81	1.95		11.8			1.5

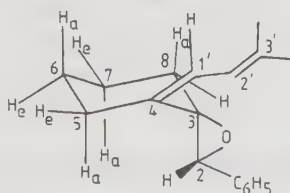
Vergleich der chemischen Verschiebungen der Butadienylspirooxirane 117 und 118

Verb.	δ _{1'-H}		δ _{2'-H}		δ _{3'-H}		δ _{2-H}		δ _{5e-H}	
	trans/cis	Diff.	trans/cis	Diff.	trans/cis	Diff.	trans/cis	Diff.	trans/cis	Diff.
<u>117h/118h</u>	6.35/5.99	0.36	7.57/8.23	-0.66	5.92/5.73	0.15	3.72/3.99	-0.27	3.16/2.52	0.64
<u>117e/118e</u>	6.45/6.07	0.38	7.09/7.82	-0.73	6.66/6.49	0.17	3.86/4.05	-0.19	3.08/2.4	0.67
<u>117h/118h</u>	6.33/6.16	0.16	7.52/8.07	-0.55			3.80/4.06	-0.26	3.13/2.8	0.35

Zu 1: Die Konformation der Cyclohexanderivate 117 und 118 lassen sich angenähert durch die beiden Sesselstrukturen 125e und 125a wiedergeben, wobei ein rascher Austausch zwischen 125e und 125a anzunehmen ist ⁴⁷⁾.



125e



125a

Aus ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an substituierten Methylidenspirooxiranan kann geschlossen werden, daß die Konformation 125a stark bevorzugt ist (in 125e besteht eine massive sterische Hinderung zwischen der Propenylidengruppe und dem Oxiranproton 2-H). Als eine Folge davon besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von Protonen des Cyclohexanringes, die in γ -Position zu Substituenten der Methylidengruppe stehen. So werden die Signale der Protonen 5e-H bei syn-Stellung ((E)-Konfiguration) zur allylischen Methylgruppe beträchtlich nach tieferem Feld verschoben ($\Delta\delta = 0.44\text{--}0.46$ ppm) (siehe Tabelle 12 auf Seite 82).

Zu 2: In den Butadienyl-spirooxirane 117 absorbieren die olefinischen Protonen 1^2H um ca. 0.4 ppm bei tieferem Feld als die entsprechenden Kerne der Epoxyde 118. Um 0.55-0.73 ppm bei tieferem Feld findet dagegen die Resonanz der Protonen 2^2H der Verbindungen 118 gegenüber denen von 117 statt. Beide Protonen (1^2H (117) bzw. 2^2H (118)) befinden sich jeweils in räumlicher Nähe zum Oxiranring (siehe auch Diskussion auf Seite 28).

5.1. Thermolyse der Butadienyl-spirooxirane 117 und 118

Die Isomerisierungsexperimente der Oxirane 117c,e,h und 118c,e,h werden in Isooctan als Solvens durchgeführt, in dem alle Verbindungen gut löslich sind und beim Erhitzen nur in geringem Umfang Zersetzungsreaktionen eingehen.

5.1.1. Thermische Isomerisierungen der Oxirane 117c und 118c

117c: Eine Lösung des Oxirans in Isooctan wird 1 Stunde auf 160° erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend mit Hilfe präp. DC aufgetrennt und das noch feuchte Kieselgel mit Essigester extrahiert. Es wird in 88% Ausbeute ein Gemisch der cis/trans-Dihydrofurane 126c/127c im Verhältnis 92:8 isoliert. Da die beiden Substanzen sehr instabil sind, ist es vorteilhaft, sie sofort oxidativ in das Furan 128c zu überführen, welches vollständig charakterisiert werden kann.

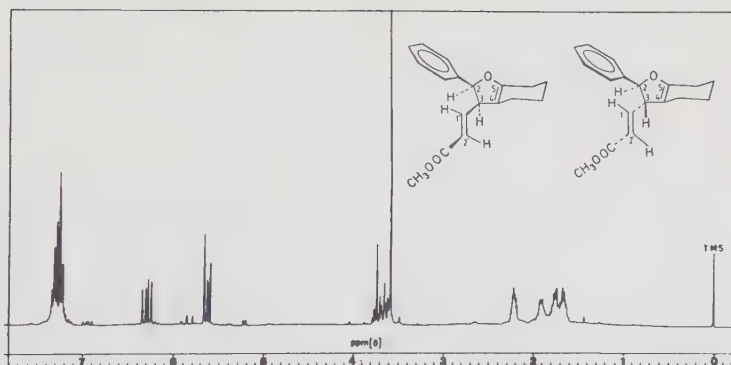
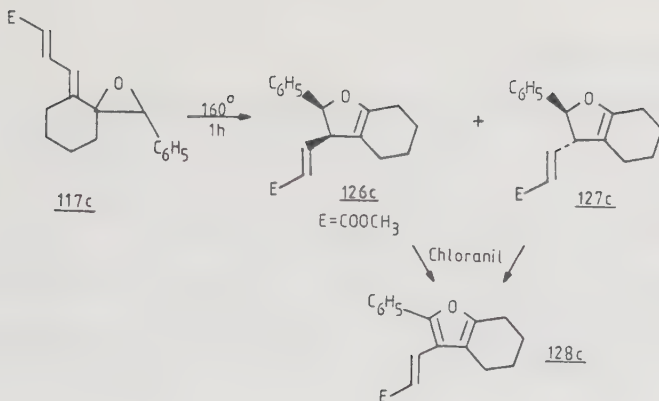


Abb. 34 ^1H -NMR-Spektrum von 126c und 127c (92% : 8%) (250 MHz, $CDCl_3$)
 ^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 13 auf Seite 101.

Die Strukturbestimmung der Dihydrofurane 126c und 127c basiert auch hier vor allem auf den ^1H -NMR-Spektren. Ein direkter Vergleich dieser Daten mit denen der nicht überbrückten 2,3-Dihydrofurane 66 und 67 läßt erwartungsgemäß nur kleine Unterschiede erkennen.

Thermolyse von 118c:

Zur Isomerisierung des Spirooxirans 118c wird eine höhere Temperatur und längere Reaktionszeit benötigt. Nach 1.5 Stunden bei 180° werden noch 20% des Ausgangsproduktes zurückgewonnen. In 75% Ausbeute wird ein 9:1-Gemisch von Dihydrooxepin 129c und trans-2,3-Dihydrofuran 127c isoliert. Versuche der Reindarstellung des Dihydrooxepins scheiterten an der Labilität der Substanz gegenüber Kieselgel und Aluminiumoxid.

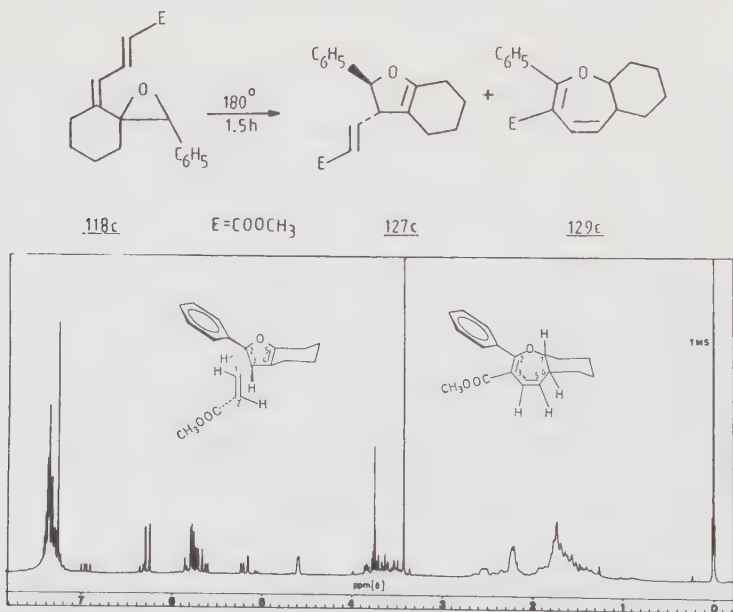


Abb. 35 ^1H -NMR-Spektrum von 127c und 129c (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR (129c) (CDCl_3): δ = 7.6-7.2 (Ar-H, 5H, m), 6.30 (4-H, dd, $J_{4,5}$ = 12.0 Hz, $J_{4,6}$ = 1.1 Hz), 5.77 (5-H, dd, $J_{5,6}$ = 5.9 Hz), 4.65-4.6 (7-H, m), 3.46 (OCH_3 , s), 2.6-2.5 (6-H, m), 2.5-1.3 (aliph. H, 8H, m).

^1H -NMR (127c): siehe Tabelle 13 auf Seite 101.

Das nach Diels-Alder-Reaktion von NPTD mit dem Dihydrooxepin 129c dargestellte Addukt 130c wird wiederum an Hand seiner ^1H -NMR-, UV- und IR-spektroskopischen Daten charakterisiert.

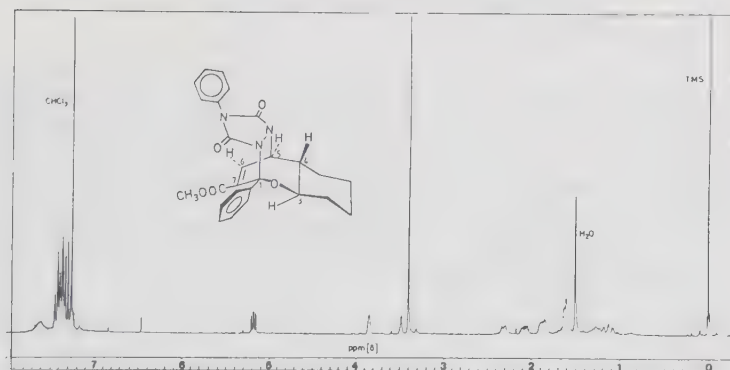
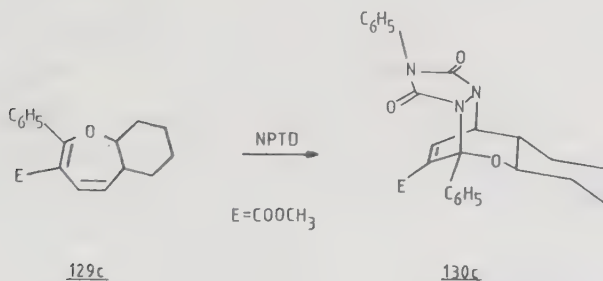
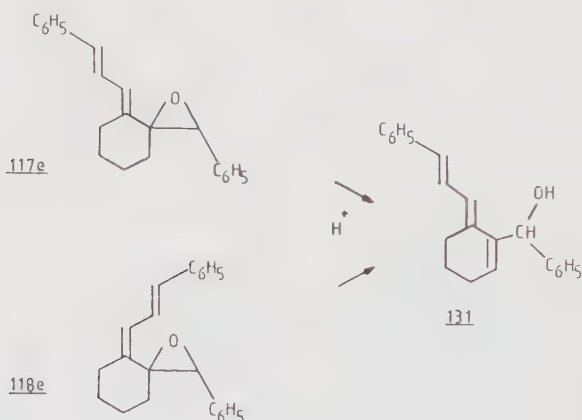


Abb. 36 ^1H -NMR-Spektrum von 130c (250 MHz)

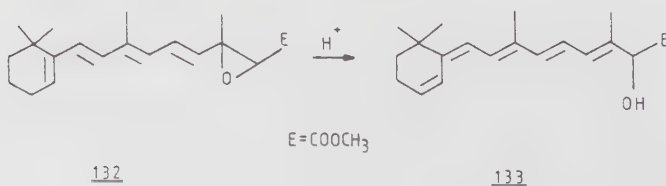
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.5-7.3$ (Ar-H, 10H, m), 7.31 (6-H, d, $J_{5,6} = 7.1$ Hz), 5.18 (5-H, dd, $J_{4,5} = 5.9$ Hz), 3.9-3.8 (3-H, m), 3.39 (OCH_3 , s), 2.2-2.0 (4-H, m, $J_{3,4} = 3.5$ Hz), 2.0-1.0 (aliph. H, 8H, m).

Thermolyse der Oxirane 117e und 118e:

Werden die Oxirane 117e und 118e in käuflichem (d.h. nicht speziell gereinigtem) Isooctan thermolysiert, so wird eine Substanz isoliert, der die Struktur des Alkohols 131 - entstanden durch säurekatalysierte Öffnung des Oxiranringes und anschließender [1,4]-H-Wanderung - zugesprochen wird. 131 kann auch nach 24-stündigem Stehenlassen der Oxirane 117e und 118e bei Raumtemperatur in Tetrachlorkohlenstoff isoliert werden ^{x)}.



^{x)} Von ACHESON et al. ist am Beispiel des konjugierten Oxirans 132 eine vergleichbare säurekatalysierte Umlagerung unter H-Wanderung zum Allylalkohol 133 beobachtet worden ⁽¹²²⁾:



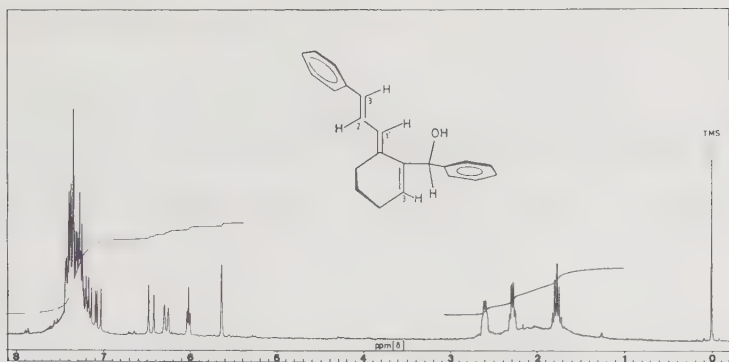


Abb. 37 ^1H -NMR-Spektrum von 131 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.5-7.2 (Ar-H, 10H, m), 7.12 ($2'\text{-H}$, dd), 6.48 ($3'\text{-H}$, d, $J_{2',3'}=15.6$ Hz), 6.31 ($1'\text{-H}$, d, $J_{1',2'}=11.1$ Hz), 6.05 (3-H , t, $J_{3,4a}=J_{3,4b}=4,5$ Hz), 5.67 (1-H , s), 2.65-2.55 (2H, m), 2.3-2.25 (2H, m), 1.85-1.7 (2H, m).

Nach Thermolyse von 117e und 118e wurde bei unterschiedlichen Bedingungen meistens nur polymeres Material isoliert ^{x)}; bei einer Reaktionstemperatur von 180° nach 1 Stunde in Lösung konnte lediglich ausgehend von 117e ein Produkt nachgewiesen werden (ca. 7%), dem die Struktur des cis-Dihydrofurans 126e zugesprochen wird.

x)

Für die Thermolyseversuche im Hochvakuum bei Temperaturen zwischen 450 und 550° habe ich Frau Dr. G.L. McMullen zu danken.

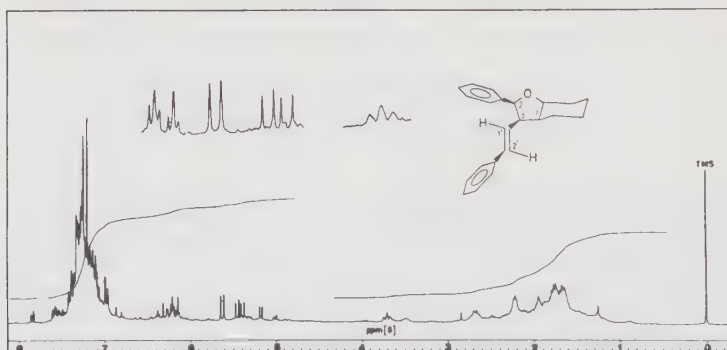
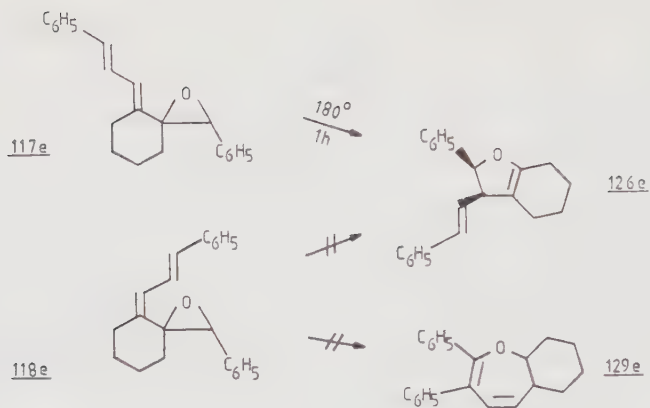


Abb. 38 ^1H -NMR-Spektrum von 126e (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 13 (Seite 101).

Versuche, das cis-Dihydrofuran 126e rein darzustellen oder zum Furan zu oxidieren, scheiterten.

Thermolyse der Oxirane 117h und 118h

117h: Das Oxiran 117h wird im zugeschmolzenen Glasrohr in Isooctan 1 Stunde auf 200° erwärmt. Nach Chromatographie können in 92% Ausbeute das cis-Dihydrofuran 126h (68%) und das trans-Dihydrofuran 127h (32%) isoliert werden.

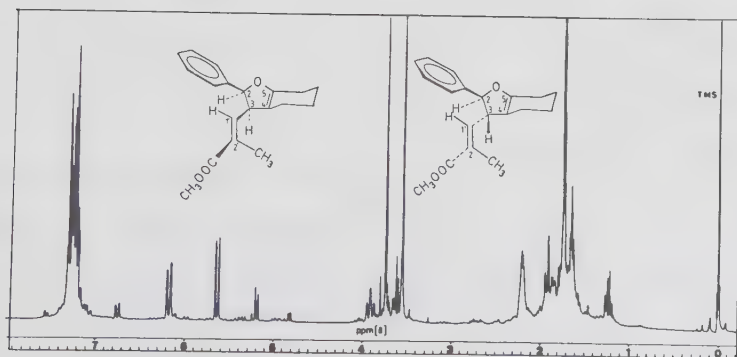
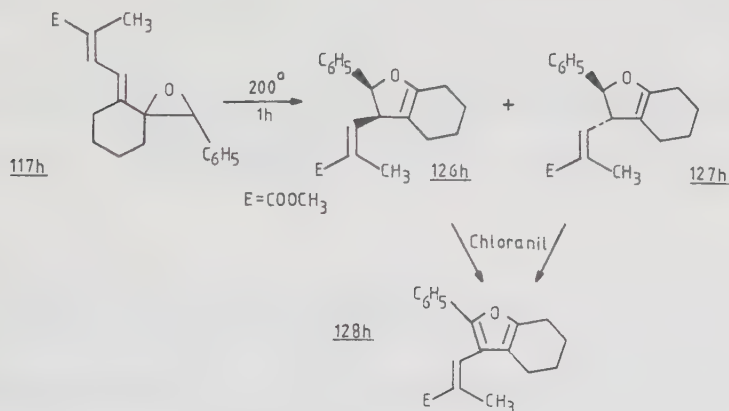


Abb. 39 ^1H -NMR-Spektrum von 126h und 127h (250 MHz, CDCl_3)

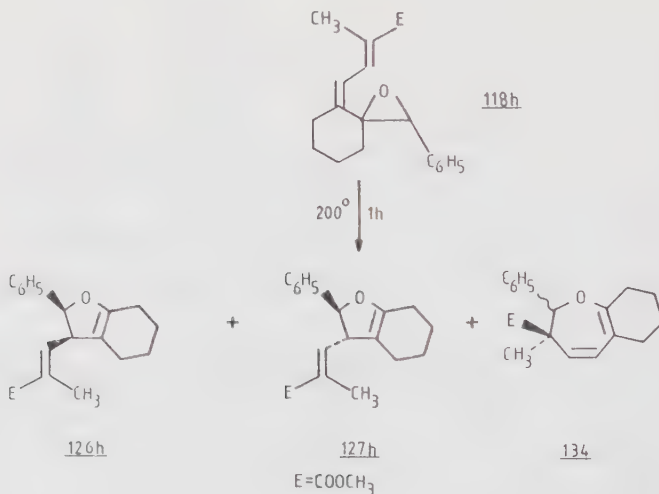
^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 13 auf Seite 101.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Daten mit denen der nicht überbrückten Dihydrofurane 66h/67h läßt eine verwandte Struktur erkennen.

Zum Beweis ihrer cis/trans-Beziehung werden die Dihydrofurane 126h/127h oxidativ in das Furan 128h überführt.

Thermolyse von 118h

Bei einer Reaktionstemperatur von 200° ist das (Z)-Oxiran 118h nach 1 Stunde vollständig umgesetzt. In 75% Ausbeute wird ein Gemisch an Thermolyseprodukten isoliert, welches nach ^1H -NMR-Analyse zu 40% aus dem cis-Dihydrofuran 126h, zu 32% aus dem trans-Dihydrofuran 127h und zu 28% aus dem 2,3-Dihydrooxepin 134 besteht.



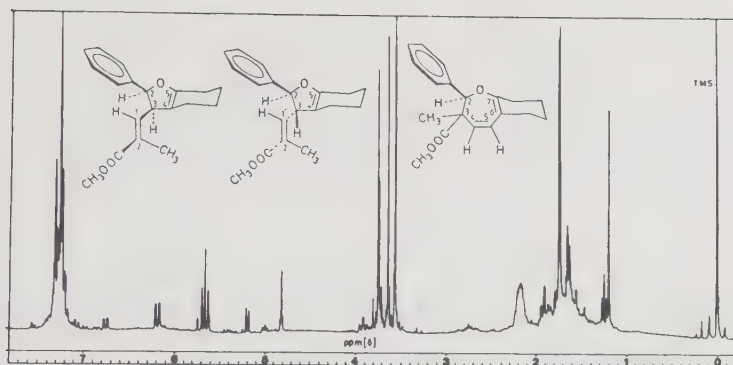


Abb. 40 ^1H -NMR-Spektrum der Thermolyseprodukte 126h, 127h und 134 des Oxirans 118h (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten von 126h und 127h siehe Tabelle 13 auf Seite 101.

Versuch der Konfigurationsbestimmung von 134

Bei späteren Photolyseexperimenten mit einem Thermolysegemisch des Oxirans 118h wurde festgestellt, daß die beiden Dihydrofurane 126h und 127h photolabil sind und beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280 \text{ nm}$ in höhermolekulares Material unbekannter Struktur überführt werden, während das Siebenringprodukt sich unter diesen Bedingungen als stabil erweist. So erhält man nach Belichtung einer ätherischen Lösung (Q-81, Pyrexfilter) als einzige monomere Komponente 134, welche nach Chromatographie als farbloses Öl erhalten wird (ca. 80% bezogen auf eingesetztes 134).

Die Strukturbestimmung des Dihydrooxepins 134 wird an Hand von ^1H -NMR-Vergleichsdaten durchgeführt (¹¹⁸).

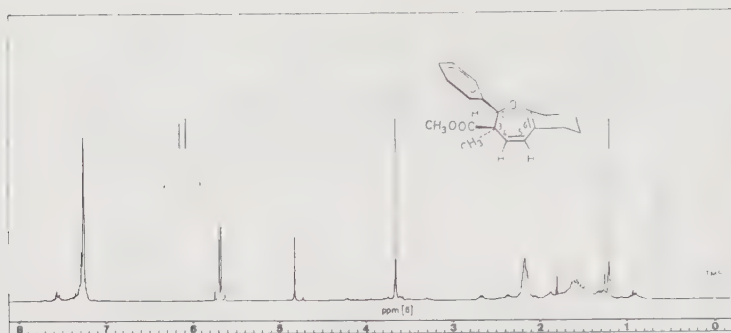


Abb. 41 ^1H -NMR-Spektrum von 134 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.5–7.1 (Ar-H, 5H, m), 5.75 (4-H, d, $J_{4,5}$ = 12.0 Hz), 5.67 (5-H, d), 4.87 (2-H, s), 3.65 (OCH_3 , s), 2.3–1.1 (aliphatic H, 8H, m), 1.20 (CH_3 , s).

Wesentliche Merkmale im ^1H -NMR-Spektrum von 98 werden auch bei 134 erkannt (siehe Seite 67). So weisen u.a. die Protonen 2-H (δ = 4.87), 4-H (δ = 5.75) und 5-H (δ = 5.67) ähnliche chemische Verschiebungen wie in der Verbindung 98 auf. Die Absorptionsfrequenzen der Methylester- (δ = 3.65) und Methylprotonen (δ = 1.20) sind ebenfalls nahezu identisch mit denen in 98. Leider kann auch in diesem Fall – wie schon bei 98 – die Konfiguration der Substituenten an C-2 und C-3 nicht bestimmt werden.

Darstellung des Cycloadduktes 136

Eine chemische Reaktion, bei der die relative Anordnung der Substituenten nicht geändert wird, ist die Umsetzung mit NPTD. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten in Aceton wird in 91% Ausbeute das Addukt 136 isoliert.

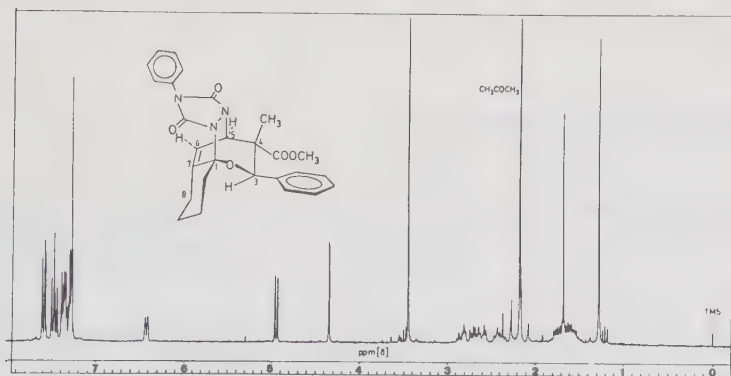
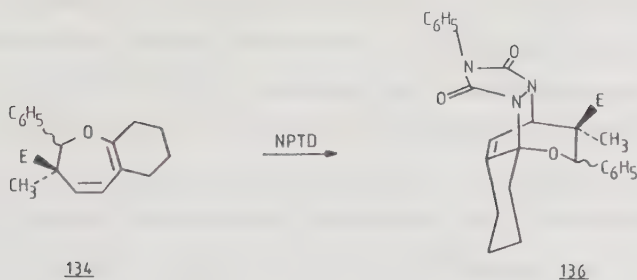


Abb. 42 ^1H -NMR-Spektrum von 136 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.7-7.3 (Ar-H, 10H, m), 6.47 (6-H, td, $J_{5,6}$ = 7.0 Hz, $J_{6,8a}$ = 2.0 Hz, $J_{6,8b}$ = 2.0 Hz), 4.98 (5-H, d), 4.38 (3-H, s), 3.47 (OCH_3 , s), 2.95-2.70 (aliph. H, 2H, m), 2.63 (8a-H, m), 2.44 (8b-H, m), 1.85-1.65 (aliph. H, 4H, m), 1.29 (CH_3 , s).

Das ^1H -NMR-Spektrum des 1:1-Adduktes 136 weist bei δ = 6.47 ein doppeltes Dublett ($J_{5,6}$ = 7.0 Hz, $J_{6,8a}$ = $J_{6,8b}$ = 2.0 Hz) auf, das dem olefinischen Proton 6-H zugeordnet wird. Außerdem registriert man Signale bei δ = 4.98 (Dublett, J = 7.0 Hz) und δ = 4.38 (Singulett), die den Protonen 5-H und 3-H zukommen.

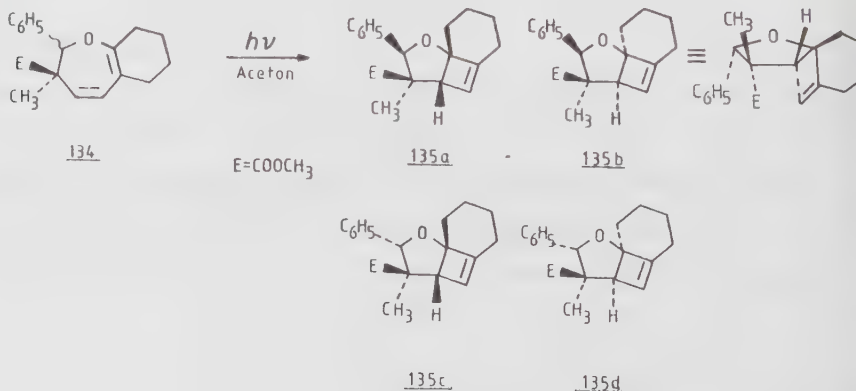
Die Absorption der Methylester- und Methylprotonen werden bei 3.47 bzw. 1.29 ppm registriert. An Hand dieses ^1H -NMR-Spektrums ist es ebenfalls nicht möglich, die Stellung der Substituenten der Positionen C-3 und C-4 zu bestimmen.

Eine weitere Möglichkeit der Konfigurationszuordnung bestünde darin, 134 photochemisch in das anellierte Dihydrofuran-Derivat 135 zu überführen, da erfahrungsgemäß in Fünfringen die Anordnung vicinaler Substituenten mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie zuverlässig bestimmt werden kann.

Belichtung des Dihydrooxepins 134

Die lichtinduzierte Cyclisierung von Cycloheptadienen, Dihydrooxepinen und Dihydroazepinen ist an zahlreichen Beispielen ausführlich untersucht worden ¹⁵⁹).

Wird das in Ether gelöste Dihydrooxepin 134 ($\lambda_{\text{max}}=257 \text{ nm}$) mit Licht eines Hg-Niederdruckbrenners bestrahlt, so kann nur Zersetzung des Ausgangsproduktes beobachtet werden (^1H -NMR-Spektrum). Erfolgt dagegen die Belichtung sensibilisiert in Aceton, so wird in 30% Ausbeute ein Produkt gebildet, bei dem es sich um ein anelliertes Tetrahydrofuran handeln könnte.



Da die Konfiguration von 134 unbekannt ist, können bei der photochemischen Cyclisierungsreaktion allerdings vier diastereomere Tetrahydrofurane gebildet werden, von denen zwei die Phenyl- und Estergruppen in cis-Anordnung und zwei die Reste in trans-Anordnung enthalten.

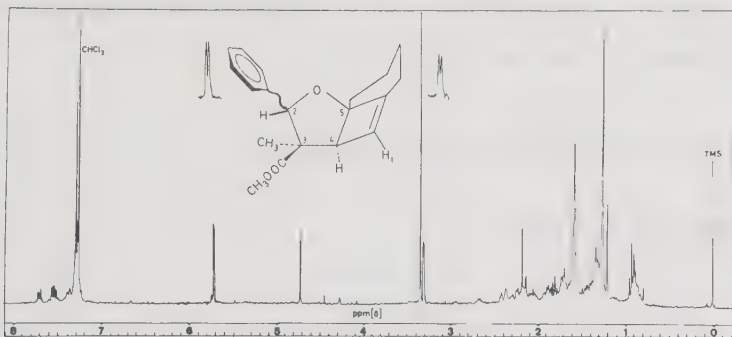


Abb. 43 ^1H -NMR-Spektrum von 135 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.45-7.2 (Ar-H, 5H, m), 5.73 (1H , dd, $J=2.0$ Hz, $J=0.5$ Hz), 4.73 (2-H, s), 3.30 (OCH_3 , s), 3.27 (4-H, d, $J=2.0$ Hz), 1.25 (CH_3 , s), 2.4-0.8 (aliphatic H, 8H, m).

Im ^1H -NMR-Spektrum von 135 wird für die Methylester-Protonen ein Signal bei relativ hohem Feld registriert ($\delta=3.30$). Dieser Wert ist zwar für eine normale Estergruppe sehr hoch, dennoch kann daraus eine cis-Beziehung zur Phenylgruppe nicht eindeutig abgeleitet werden, da bei syn-Anordnung des Cyclobutenringes eine Abschirmung auch durch die $\text{C}=\text{C}$ - Bindung hervorgerufen werden könnte (vgl. 135b).

Um mögliche Anisotropieeffekte der $\text{C}=\text{C}$ - Bindung auf die Methylesterprotonen auszuschalten, wurde das Cyclobuten 135 hydriert.

Nach Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums der hydrierten Verbindung stellen wir fest, daß die Resonanz der Methylestergruppe nun bei $\delta=3.08$ erfolgt. Dieser hohe Wert kann begründet sein in der cis-Konfiguration der Methylestergruppe zum Phenylring. Die geringe Menge an Substanz erlaubt jedoch keine genaue Analyse dieser Verbindung. Eine endgültige Bestätigung dieser Konfiguration brachte die Röntgenstrukturanalyse vom Addukt 136.

5.1.2.1. Röntgenstrukturanalyse von 136 ^{160,x)}

Kristalldaten von 136

a=19.6240

b=17.6250

c=14.1390

$\alpha=90.00$

$\beta=106.23$

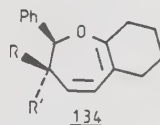
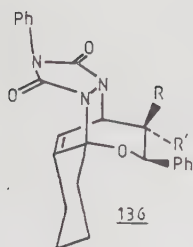
$\gamma=90.00$

Raumgruppe: P 21/C

In der Elementarzelle von 136 werden zwei Moleküle gefunden (136-1 und 136-2), die nicht durch Symmetrieelemente ineinander überföhrbar sind. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine außergewöhnlichen Abweichungen von den erwarteten Werten.

^{x)} Die Röntgenstrukturanalyse wurde durchgeführt von Herrn Dr. E. HÄDICKE - BASF Ludwigshafen.

Durch die Röntgenstrukturanalyse konnte eindeutig die cis-Konfiguration von Phenylring und Methylestergruppe an C-3 und C-4 festgestellt werden (siehe Abb. 44). Da die relative Konfiguration dieser Substituenten bei der Darstellung des Adduktes 136 nicht geändert wird, besteht somit im Dihydrooxepin 134 die gleiche cis-Anordnung von Phenylring und Methylestergruppe.



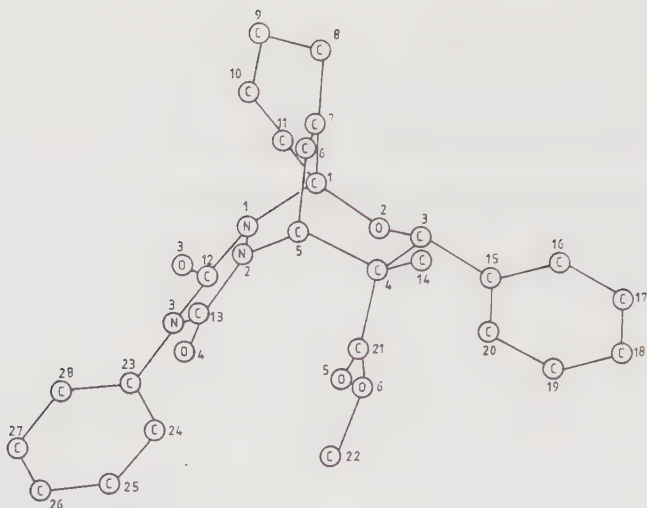


Abb. 44-1 Röntgenstrukturanalyse von 136-1

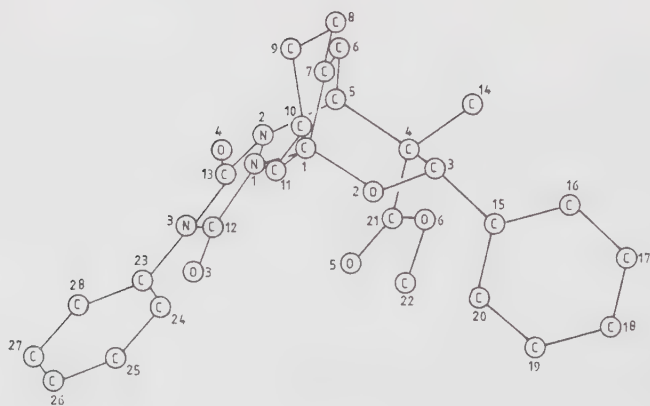


Abb. 44-2 Röntgenstrukturanalyse von 136-2

6. Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der Dihydrofurane 66/67 und 126/127

Die durch Isomerisierung der Butadienyl(52/53)- und Spirooxirane (117/118) dargestellten Dihydrofurane zeichnen sich durch charakteristische Merkmale in den ^1H -NMR-Spektren aus, die im folgenden diskutiert werden (siehe auch Tabellen 7 (Seite 48) und 13).

Abgesehen von der Absorption der Vinylether-Protonen 5-H und 4-H (4-H: $\delta=4.83-5.01$; 5-H: $\delta=6.53-6.74$) und deren Kopplungskonstante von 2.5-2.7 Hz gibt es mehrere Möglichkeiten zur Unterscheidung der diastereomeren Dihydrofurane 66/67 bzw. 126/127.

Der Anisotropieeffekt des Phenylringes an C-2 bewirkt bei cis-Anordnung eine Hochfeldverschiebung der Signale der Vinyl-Protonen 1^2-H ($\Delta\delta=0.5$ ppm) sowie der Esterprotonen ($\Delta\delta=0.2$ ppm) ^{100,112,115}.

Tabelle 13 ^1H -NMR-Daten der überbrückten 2,3-Dihydrofurane
(250 MHz, CDCl_3)

Verb.	δ -Werte							J(Hz)		
	2-H	3-H	(CH ₃)		Ph	OCH ₃	aliphat. H	J _{2,3}	J _{1',2'}	J _{1',3}
<u>126c</u>	5.65	3.8- 3.0	6.31	5.63	7.4- 7.1	3.58	2.3- 1.6	9.1	15.5	9.8
<u>127c</u>	5.22	3.8- 3.0	6.97	5.84	7.4- 7.1	3.75	2.3- 1.6	7.1	15.6	9.2
<u>126e</u>	5.64	3.71	5.43	6.19	7.4- 7.0		2.5- 1.5	9.5	16.0	9.5
<u>126h</u>	5.67	3.92	6.21	(1.74)	7.5- 7.1	3.57	2.4- 1.2	9.5		11.0
<u>127h</u>	5.23	3.9- 3.5	6.79	(1.74)	7.5- 7.1	3.77	2.4- 1.2	7.2		10.0

Denselben Effekt zeigt die Vinylgruppe auf cis-ständige Protonen 2-H deren Resonanzen um ca. 0.4 ppm bei höherem Feld stattfinden (67 und 127).

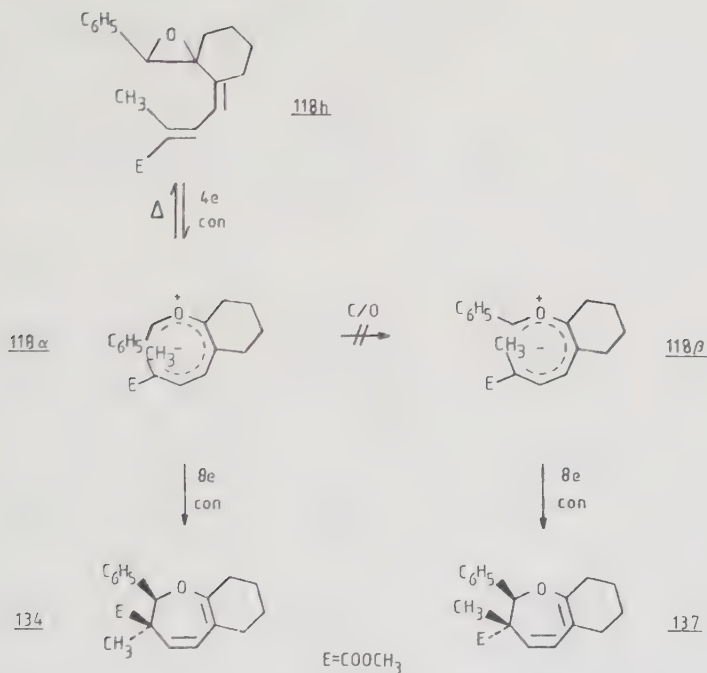
Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung cis/trans-isomerer Dihydrofurane ist außerdem die Größe der Kopplungskonstanten zwischen den Protonen 2-H und 3-H, die bei cis-Stellung etwa 10 Hz und bei trans-Stellung etwa 8 Hz beträgt.

Anzumerken ist, daß die Überbrückung der 2,3-Dihydrofurane in 4,5-Position durch einen Cyclohexanring offensichtlich keinen Einfluß auf die Konformation des Fünfringes und dessen Substituenten hat.

7. Diskussion der Ringerweiterungsreaktion von Butadienyl-spirooxiranen

Die Ringerweiterungsreaktionen der 2,3-überbrückten Butadienylloxirane 118c,h führen in hohen Ausbeuten zu den Siebenringprodukten 129c und 134. Ein Reaktionsmechanismus über dipolare Zwischenstufen, wie er bei den Isomerisierungen der Butadienylloxirane 52 und 53 vorgeschlagen wurde, kann auch hier diskutiert werden. Wichtig ist der Befund, daß ausgehend von 118h nur ein Siebenringprodukt (134) gebildet wird und in diesem die Phenyl- und Methylestergruppe cis zueinander angeordnet sind. Es muß davon ausgegangen werden, daß das Dihydrooxepin 134 durch konrotatorische 1,7-Cyclisierung des "primär" gebildeten Ylides 118α entstanden ist (vgl. Schema 9 auf Seite 103). Eine der Ringschlußreaktion vorgelagerte C/O-Rotation im Sinne 118α → 118β findet also - zumindest in dem überbrückten Oxa-heptatrienyl-Dipol 118α - nicht statt. Möglicherweise ist 118α derart angeordnet, daß eine gegenseitige sterische Hinderung der Substituenten (Phenylring, Methylester- und Methylgruppe) im endo/endo-Ylid nicht auftritt (siehe auch Seite 60).

Schema 9



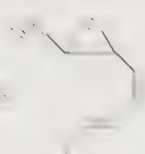
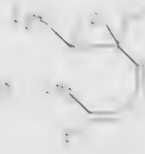
Der Einfluß sterischer Faktoren bei der 1,7-Cyclisierung wurde für die Butadienyloxirane **53c/53h** schon weiter oben diskutiert (vgl. Seite 69). Ganz analog dazu findet man, daß der relative Anteil an Siebenringprodukt ausgehend von dem terminal disubstituierten Spiro-oxiran **118h** deutlich kleiner ist als der bei der Thermolyse von **118c** (28% vers. 90%).

Vergleicht man andererseits die Thermolyseergebnisse von **53c** mit **118c** bzw. **53h** mit **118h**, so fällt auf, daß die Spiro-epoxytriene in sehr viel stärkerem Maße die Dihydrooxepin-Bildung eingehen.

Abhyarwenne

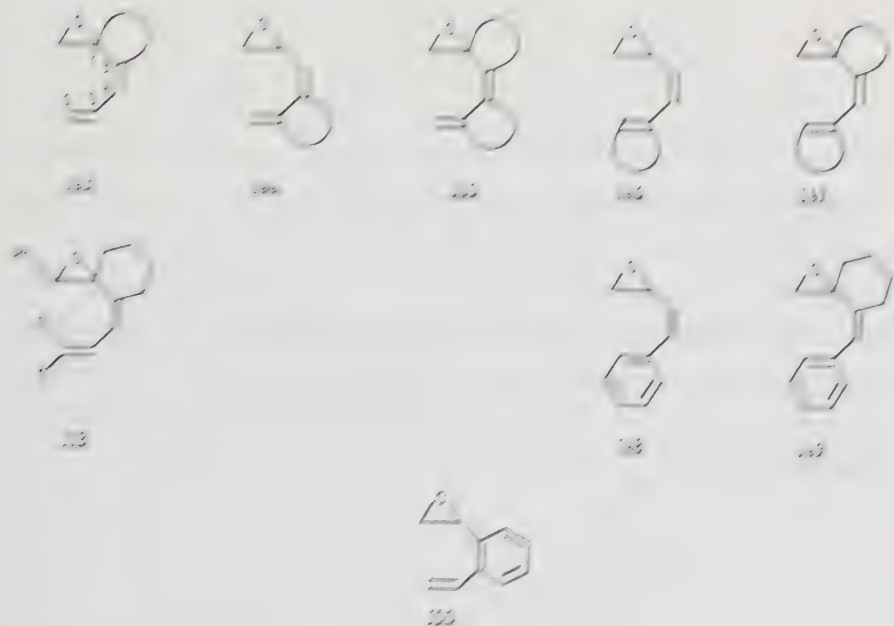
cis- trans-

Isoprenoide

51.		→	100	100	100
52.		→	90	90	90
53.		→	90	—	100
54.		→	90	90	90

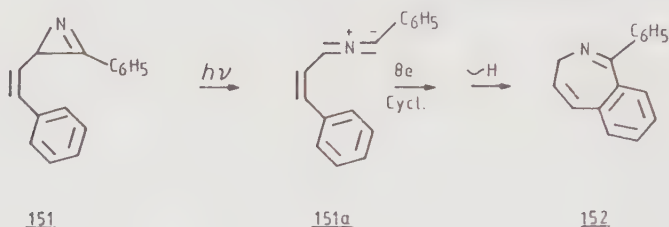
Neben den Entropiefaktoren könnte dafür eine Aufweitung der Dipol-systeme in den überbrückten Tiden verantwortlich sein, auf Grund derer eine Verminderung der sterischen Hinderung besteht wird ¹⁰¹⁾.

Für spätere Untersuchungen erschien es nicht als notwendig, Reihenfolge-
versuche zu synthetisieren, da schon durch die zentrale C-C-Bin-
dung als -verknüpfung ist, sondern auch die C=C/C-C- = bzw. C=C/C=C- =
Verknüpfung. Letzteres ist gegeben durch die Verknüpfung, welche
Verknüpfung der zwei alternativen Spinnstrukturen ist.



Eine weitere Möglichkeit besteht in der Fixierung der C=C/C-C- = Ver-
knüpfung. Verbindungen wie 121 und 122 (s. 121) ist mit Verknüpfung der
C=C/C-C- = Bindung eine vollständige Fixierung der Spinnstruktur erreicht
geworden, aber auch 123 und 124 sind Vertreter dieses Typs, wenn
in den beiden zu einer bestimmten C=C/C-C- = Doppelbindung (C=C/C-C- =
C=C/C-C- =) und die C=C/C-C- = Doppelbindung Teil einer anderen ist.

PADWA hat an ähnlich fixierten Systemen des Typs 148 festgestellt, daß Phenylringe bei Cyclisierungen von Nitrilyliden 151a partizipieren können ^{162,163}):

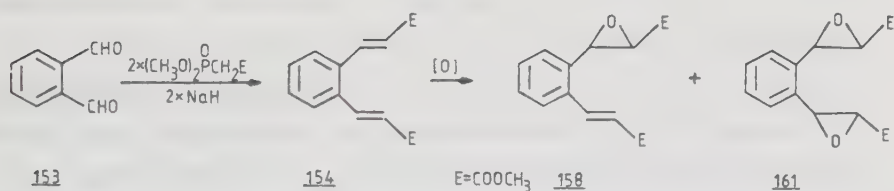


Sollten Carbonylylide ebenfalls in der Lage sein elektrocyclische aromatische Substitutionen einzugehen, so wäre dies ein einfacher Weg zur Darstellung von Dihydrobenzoxepinen. Zuerst jedoch soll geklärt werden, ob Cyclisierungsreaktionen von Carbonylyliden, bei denen Phenylringe partizipieren, überhaupt möglich sind. Zu diesem Zweck werden die (o-vinyl)-Styrol-oxide des Typs 150 synthetisiert, bei denen die C-3/C-4 - Bindung des Butadienylsystems Teil eines Aromaten ist.

8. Darstellung der (o-vinyl)-Styroloxide 158-160

Synthese des Oxirans 158:

Zur Darstellung des Oxirans 158 wird das aus o-Phthaldialdehyd 153 zugängliche Dien 154 ¹⁶⁴⁾ mit einem Moläquivalent mCPBA bei Raumtemperatur bis zum vollständigen Umsatz stehengelassen (6 Tage).



Bei der Aufarbeitung werden neben dem als Hauptprodukt in ca. 90% anfallenden Oxiran 158 ca. 4% des kristallinen Diepoxydes 161 isoliert.

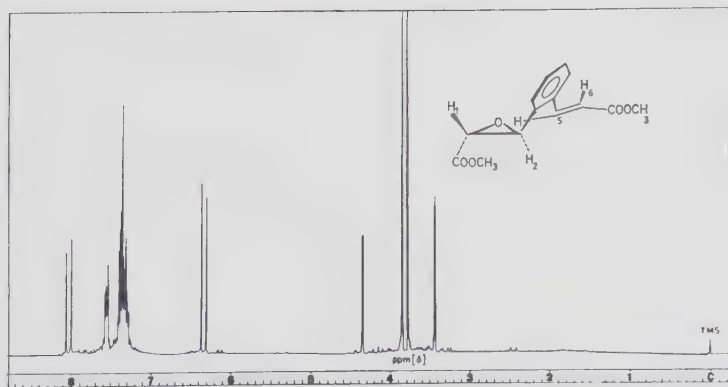


Abb. 45 ¹H-NMR-Spektrum von 158 (250 MHz, CDCl₃)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=8.10$ (5-H,d, $J_{5,6}=15.9$ Hz), 7.4–7.2 (Ar-H,4H,m),
6.40 (6-H,d), 4.39 (2-H,d, $J_{1,2}=1.9$ Hz), 3.89 (OCH_3 ,
s), 3.81 (OCH_3 ,s), 3.47 (1-H,d).

Die Strukturbestimmung des bislang nicht kristallin erhaltenen Oxirans 158 wurde an Hand der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durchgeführt. Die trans-Substitution des Oxirans wird durch die Größe der Kopplungskonstanten $J_{1,2}=1.9$ Hz dokumentiert ¹⁶⁵). Das Proton 2-H erfährt gegenüber unsubstituiertem Phenylglycidester Entschirmung durch die olefinische Doppelbindung und absorbiert so bei tieferem Feld ($\delta=4.39$); die chemische Verschiebung von 1-H ($\delta=3.47$) ist jedoch im Einklang mit Vergleichsdaten ¹⁶⁶). Die trans-Beziehung der olefinischen Doppelbindung ist durch die Größe der Vicinalkopplung $J_{5,6}$ (15.9 Hz) belegt. Auffallend ist die starke Tieffeldverschiebung der Absorption von 5-H gegenüber der von Vergleichsverbindungen ($\Delta\delta=0.7$ ppm) ¹⁶⁶).

Zur weiteren Strukturbestimmung des Oxirans 158 kann das Diepoxyd 161 herangezogen werden, welches als Nebenprodukt bei der Synthese von 158 anfällt.

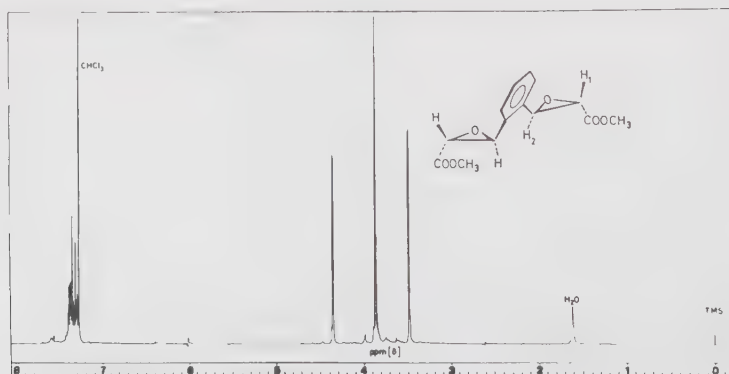


Abb. 46 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 161 (250 MHz, CDCl_3)

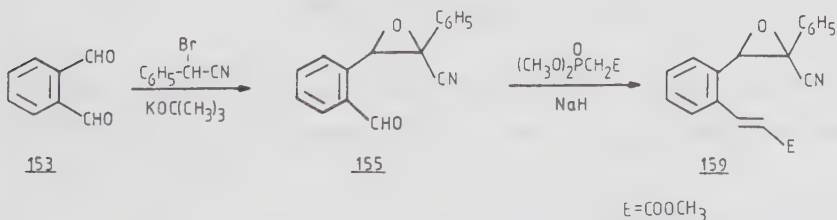
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=7.4-7.3$ (Ar-H, 4H, m), 4.34 (2-H, 2H, d), 3.86 (OCH_3 , 6H, s), 3.47 (1-H, 2H, d, $J_{1,2}=1.8$ Hz).

Diese hochsymmetrische Verbindung weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur je ein Dublett der Protonenresonanzen 1-H und 2-H ($\delta=3.47$, $\delta=4.34$), ein Singulett für beide Methylestergruppen ($\delta=3.86$) und ein Multiplett der aromatischen Protonen auf. Beide Oxirane liegen in der trans-Konfiguration vor, was durch die Kopplungskonstante $J_{1,2}=1.8$ Hz dokumentiert wird.

Darstellung des Oxirans 159:

Um die Aktivierungsenergie der Oxiran-C/C-Bindungsspaltung zu senken und mögliche Ringerweiterungsreaktionen bei tieferer Temperatur durchführen zu können, wurde das Oxiran 159 synthetisiert (167, 168).

Hierzu wird der aus einer Reaktion von o-Phthaldialdehyd 153 mit Phenylbromacetonitril erhaltene Aldehyd 155 mit Dimethyloxyphosphorylessigsäure-methylester olefiniert.



Aus einer Ether-Lösung scheidet sich bei -20° das kristalline Produkt ab.

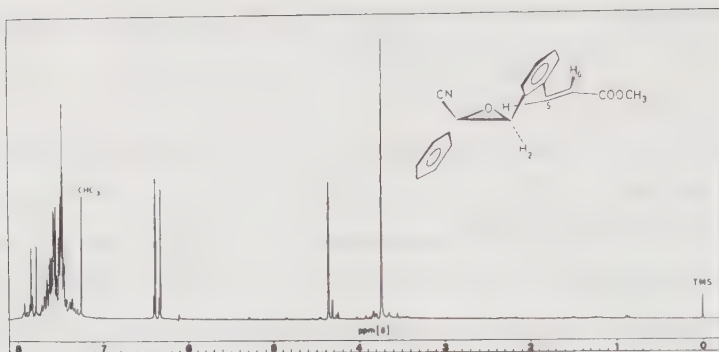


Abb. 47 ^1H -NMR-Spektrum von 159 (250 MHz)

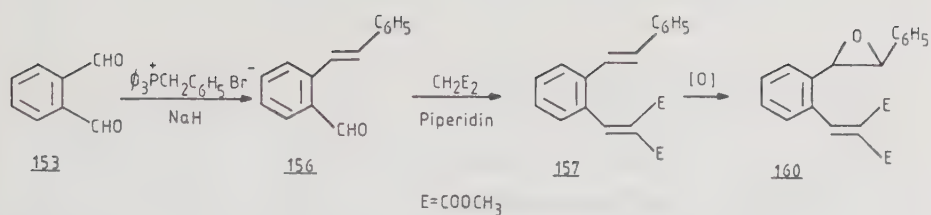
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.90$ (5-H,d, $J_{5,6}=16.0$ Hz), 7.8-7.3 (Ar-H,9H,m),
6.43 (6-H,d), 4.40 (2-H,s), 3.77 (OCH_3 ,s).

Die Strukturzuordnung des Oxirans 159 basiert auf dem ^1H -NMR-Spektrum. Ein Hinweis für die trans-Konfiguration der Phenylgruppen am Oxiranring ist die chemische Verschiebung des Protons 2-H ($\delta=4.40$) ¹⁶⁷). Die trans-Beziehung der olefinischen Protonen leitet sich zweifelnsfrei aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{5,6}=16.0$ Hz ab. Auffallend ist die tiefe Signallage von 5-H gegenüber dem Wert von Zimtsäureester ($\Delta\delta=0.4$ ppm), während die chemische Verschiebung des Protons 6-H mit Vergleichsdaten wiederum im Einklang ist.

Die Nitrilgruppe des Moleküls wird durch das Auftreten der (sehr schwachen) Bande bei 2110 cm^{-1} im IR-Spektrum dokumentiert ¹⁶⁷).

Darstellung des Oxirans 160

Das aus o-Phthaldialdehyd 153 über o-Carboxystilben 156 dargestellte Dien 157 wird mit mCPBA bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei in 63% Ausbeute das Oxiran 160 anfällt.



Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung

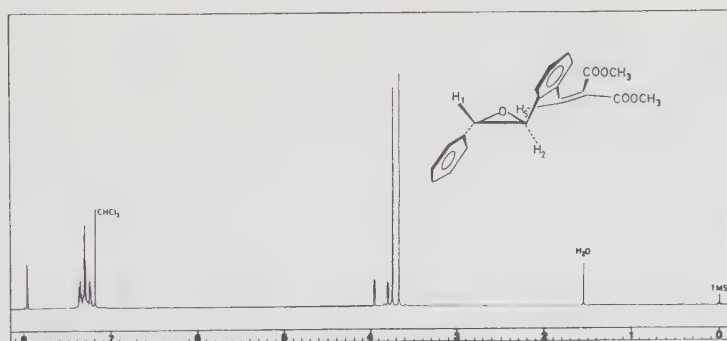


Abb. 48 ¹H-NMR-Spektrum von 160 (250 MHz)

¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.99 (5-H,s), 7.4-7.25 (Ar-H,9H,m), 3.97 (2-H,d, J_{1,2}=1.9 Hz), 3.82 (1-H,d), 3.77 (OCH₃,s), 3.70 (OCH₃,s).

9. Thermolyse der (o-vinyl)-Styroloxide 158-160

Isomerisierung des Oxirans 158

Beim Erhitzen des Moleküls in Lösung tritt langsame Zersetzung ein. Nach Thermolyse im 420° heißen Pyrolyserohr wird nach Abtrennung polymeren Materials ein einheitliches Produkt isoliert, dem die Struktur des 2,7-Dihydro-benz-oxepins 162 zukommt.

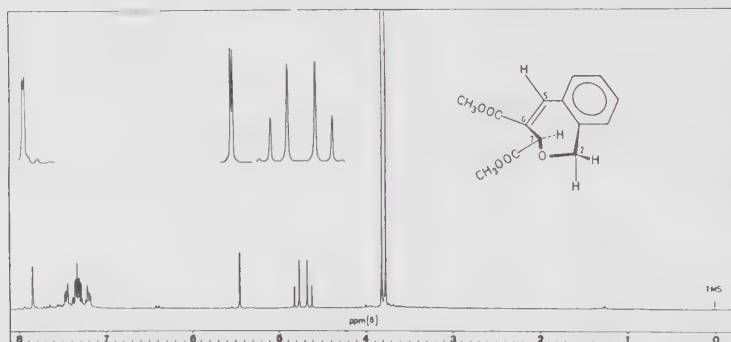
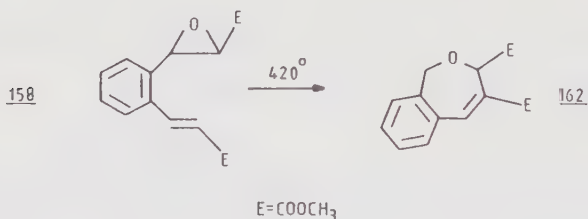


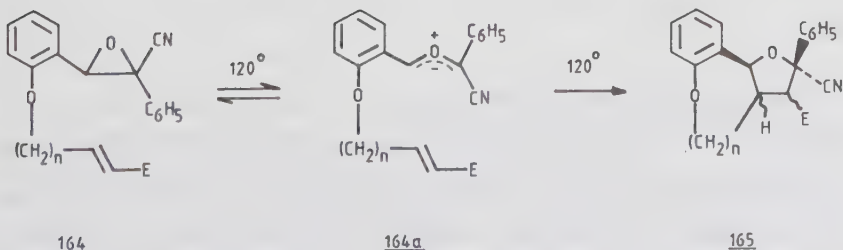
Abb. 49 ^1H -NMR-Spektrum von 162 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.92$ (5-H, d, $J_{5,7} = 1.6$ Hz), 7.6-7.2 (Ar-H, 4H, m), 5.51 (7-H, d), 4.84 (2a-H, d, $J_{2a,2b} = 14.0$ Hz), 4.69 (2b-H, d), 3.85 (OCH_3 , s), 3.81 (OCH_3 , s).

Einen wichtigen Hinweis für die Benzanellierung des Siebenringes in 162 liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das Signale für nur vier aromatische Protonen enthält. Das in Nachbarschaft zu einer Estergruppe und dem Benzolring stehende Vinylproton 5-H absorbiert erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld ($\delta=7.92$) und ist durch Allylkopplung mit 7-H ($\delta=5.51$) zum Dublett aufgespalten ($J=1.6$ Hz). Die Methylenprotonen an C-2 erscheinen als Dublett bei $\delta=4.84$ und 4.69 ($J=14.0$ Hz).

Thermolyse von 159:

Ausführliche Untersuchungen an 1-Cyan-1,2-diphenyloxiran (17)⁶⁾ und Derivaten des Typs 164¹⁶⁹⁾ haben gezeigt, daß die C/C-Bindung dieser Oxirane durch die Substitution stark aktiviert ist und schon bei ca. 120° geöffnet wird.

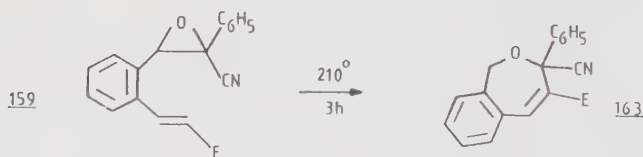


$\text{E}=\text{COOCH}_3$

$n=1, 3, 5, 10$

Die Ringerweiterungsreaktion des Oxirans 158 fand erst bei einer Temperatur von ca. 420° statt. Geht man von der wahrscheinlichen Annahme aus, daß die Bildung der Dihydrooxepine über Carbonylylide als Zwischenstufen abläuft (s.u.), so liegt diese Temperatur - trotz der relativ hohen Stabilität monoester-substituierter Oxirane ⁴⁶⁾ - deutlich über dem für die Dipol-Erzeugung erforderlichen Wert. Die Versuche mit dem durch drei aktivierende Reste substituierten Derivat 159 wurden in der Absicht durchgeführt, weitere Informationen zu erhalten über den Einfluß des einleitenden Schrittes auf die Gesamtreaktion; d.h. es interessierte die Frage, wann eine in Lösung unter "kontrollierten" Bedingungen erzeugte Carbonylylid-Zwischenstufe die Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung eines aromatischen Ringes eingehen kann.

Experimente mit dem Oxiran 159 in Isooctan als Lösungsmittel zeigten in der Tat schon bei 130° den Beginn einer Reaktion an. Bei einer Reaktionstemperatur von 210° wird innerhalb von 3 Stunden ein vollständiger Umsatz von 159 erreicht.



Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird aus Ether in 38% Ausbeute das Siebenringprodukt 163 in kristalliner Form erhalten, eine gelbe, bei 162° schmelzende Verbindung. Ein Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}} = 287 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21200$) belegt den Zimtester-Chromophor im Molekül. Im IR-Spektrum wird die Nitrilgruppe durch die Schwingungsbande von 2180 cm^{-1} nachgewiesen.

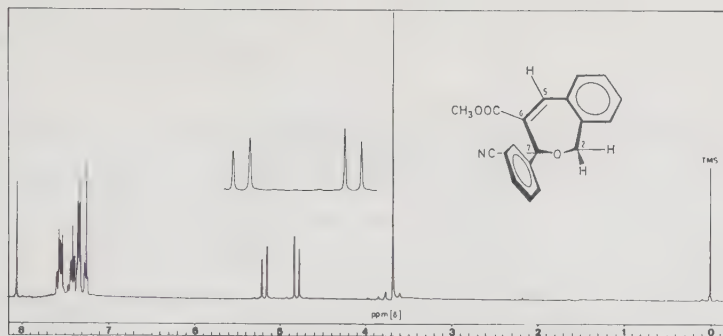


Abb. 50 ^1H -NMR-Spektrum von 163 (250 MHz)

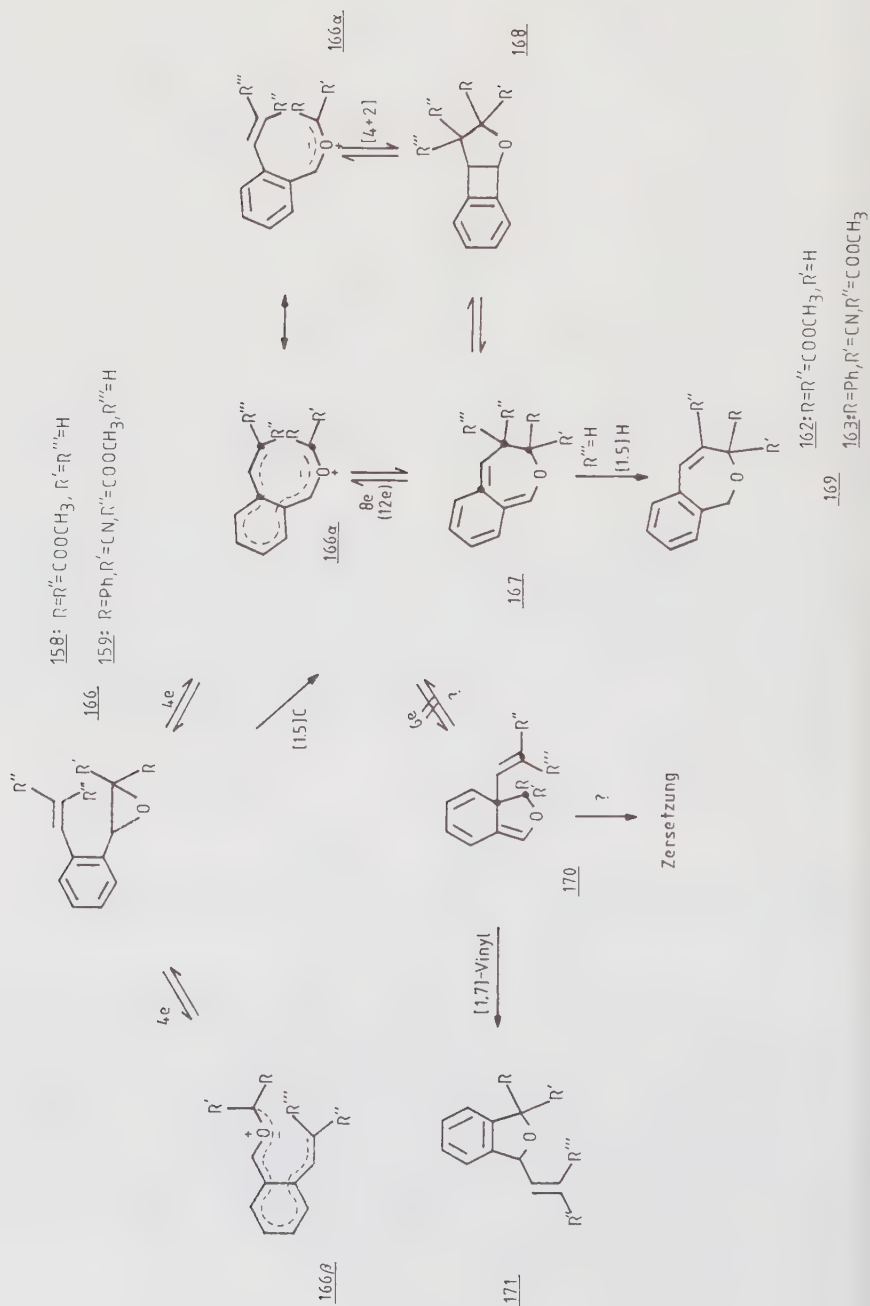
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=8.13$ (5-H,s), 7.7-7.3 (Ar-H,9H,m), 5.22 (2a-H,d,
 $J_{2a,2b}=14.1$ Hz), 4.85 (2b-H,d), 3.71 (OCH_3 ,s).

Im ^1H -NMR-Spektrum werden weitere Hinweise für die Struktur des Dihydro-benzoxepins 163 gefunden. So wird die geminale Anordnung der Protonen 2a-H und 2b-H wiederum durch die Größe der Kopplungskonstanten $J_{2a,2b}=14.1$ Hz belegt. Die Resonanz des olefinischen Protons 5-H ($\delta=8.13$) findet gegenüber der Verbindung 162 sogar bei noch tieferem Feld statt.

10. Diskussion der (o-vinyl)-Styroloxid - Dihydrobenzoxepin - Umlagerung

Bei der Thermolyse der (o-vinyl)-Styroloxide 158 und 159 entstehen als einzige monomere Produkte die Dihydrobenzoxepine 162 und 163. Als einleitenden Schritt dieser Ringerweiterungsreaktion postulieren wir wie auch im Falle der nichtfixierten Butadienyloxirane (vgl.Seite 58) die C/C-Spaltung der Oxiranbindung zu den Zwischenstufen 166a und/oder 166b (vgl. Schema 10 auf Seite 116).

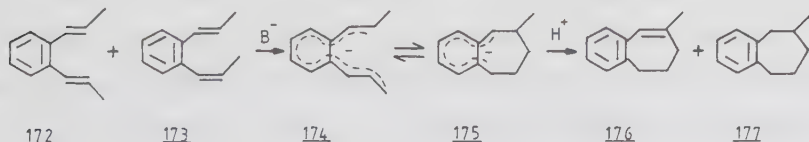
Schema 10



Im Gegensatz zu den Reaktionen der Butadienyloxirane 53 erfolgt jedoch in diesen Fällen die Ringerweiterung ausschließlich zu Siebenringprodukten ^{x)}.

Die Reaktionen der Oxirane (158→162 bzw. 159→163) verlaufen unter Beteiligung aromatischer C=C - Bindungen. Während jedoch die Umwandlung 159→163 schon bei einer Temperatur von ca. 130° beginnt, ist der Diester 158 unter diesen Bedingungen stabil und liefert bei weiterem Erhitzen nur Zerstörungsprodukte (wahrscheinlich infolge katalytischer Effekte). Erst bei der Kurzzeitpyrolyse findet in diesem Fall die erwartete Isomerisierung zum Dihydrobenzoxepin 162 statt. Die hierfür benötigte Temperatur von ca. 400° dürfte in etwa dem Bereich um 200° bei der Lösungsmittelthermolysen entsprechen. Ob allerdings die offensichtlich raschere Reaktion des trisubstituierten Oxirans 159 wirklich auf eine geringere Aktivierungsenergie der einleitenden Ringöffnung zurückzuführen ist (also der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist), oder ob der Cyclisierungsschritt des phenyl-nitril-substituierten Ylids begünstigt ist, muß offen bleiben.

x) Die Reaktion des isoelektronischen Anions 174 führt ebenfalls nur zum Benzocycloheptatrienyl-Anion 175 ¹⁷⁰⁾:



Neben den Dihydrooxepinen 162 und 163 werden keine weiteren Produkte isoliert. Daß keine Verbindungen des Typs 171 auftreten, kann folgendermaßen begründet werden: Die 1,5-Cyclisierung unter Beteiligung des Aromaten liefert die energiereiche Spezies 170, die entweder nach 166α zurückreagieren kann oder Zersetzungsreaktionen eingeht (Die Rearomatisierung zu 171 unter [1,7]-Vinylverschiebung wäre ein "verbotener" Prozeß ¹⁷¹⁾).

Neben der oben diskutierten 1,7-Cyclisierung des Dipols 166α zu 167 gibt es eine weitere Möglichkeit der Bildung von 167: Durch intramolekulare 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktion von 166α entsteht das Cyclobuten 168, welches zum o-Chinodimethan 167 öffnet ¹⁷⁴⁾.

Um die mögliche Bildung von 167 oder 168 zu überprüfen, haben wir die thermische Reaktion eines Derivates untersucht, in dem die terminale C=C - Bindung disubstituiert ist und mithin eine Stabilisierung von 167 unter [1,5]-H-Wanderung ausgeschlossen ist. Sofern jedoch 168 über die Cycloadditionsroute aus 166α gebildet wird, sollte ein Nachweis dieser Verbindung möglich sein, da die Ringöffnung zum o-Chinodimethan 167 als mögliche Reaktion aus Symmetriegründen wenig begünstigt ist.

Thermolyse von 160

Die vollständige Umlagerung des Oxirans 160 ist erst bei einer Temperatur von 400° im Pyrolyserohr möglich. In 40% Ausbeute werden zwei Verbindungen isoliert, von denen einer die Struktur des aromatischen Aldehydes 178 zugeschrieben wird.

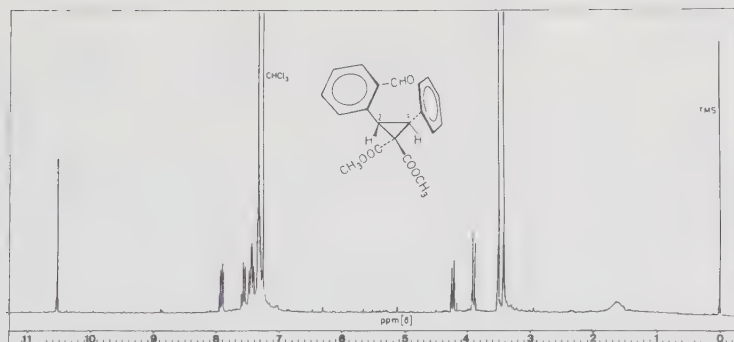
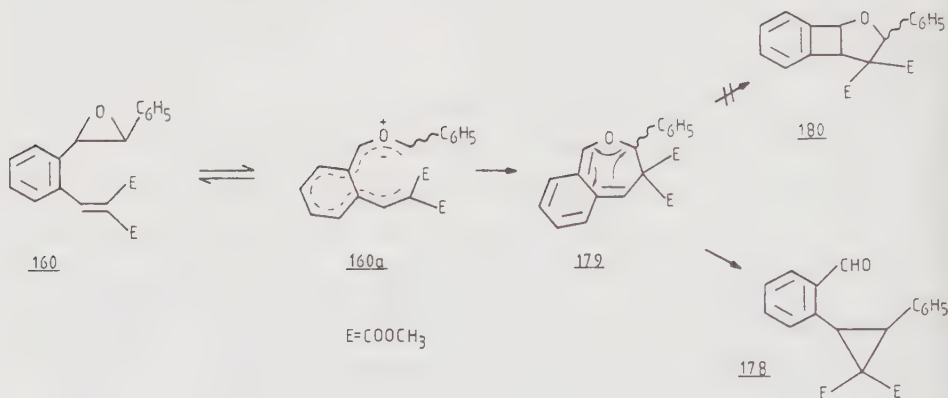


Abb. 51 ¹H-NMR-Spektrum von 178 (250 MHz)

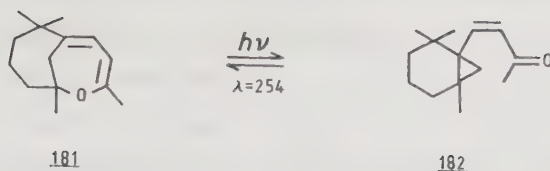
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 10.55 (CHO, s), 8.0–7.0 (Ar-H, 9H, m), 4.17 (3-H, d, J_{1,3} = 8.2 Hz), 3.87 (1-H, d), 3.52 (OCH₃, s), 3.44 (OCH₃, s).

Ein Hinweis dafür ist im ¹H-NMR-Spektrum das Signal bei δ = 10.55, das dem Aldehydproton zukommt. Ein AB-Quartett (δ = 4.17, 3.87, J = 8.2 Hz) kann als die Resonanz von Protonen der Cyclopropan-Einheit gedeutet werden¹⁷²⁾. Die Struktur der zweiten Verbindung konnte nicht ermittelt werden.

Für die Bildung des Cyclopropyl-Derivates 178 schlagen wir den folgenden Reaktionsweg vor:



Nach C/C-Öffnung des Oxirans 160 entsteht der Dipol 160a, welcher in erwarteter Weise zum Siebenring 179 cyclisiert. Dieser bildet aber nun nicht das Cyclobuten 180, sondern es tritt unter C/O-Spaltung Cycloreversion zu dem Cyclopropan 178 ein. Diese Reaktion entspricht der Umkehrung der Bildung von Dihydrooxepinen aus Epoxybutadienyl-carbonyl-verbindungen. Ein photochemisches Beispiel dazu (181→182) wurde kürzlich von JEGER et al. publiziert (¹⁷³):



Sofern 180 bei der Thermolyse von 160 überhaupt gebildet wird, muß angenommen werden, daß unter den Reaktionsbedingungen die Rückreaktion zu 179 ¹⁷⁴⁾ und anschließend irreversibel die Bildung von 178 erfolgt oder Zersetzungsreaktionen dominieren.

11. Synthese der Styryloxirane 189-192

Die Reaktionen der (o-vinyl)-Styroloxide 158 und 159 haben gezeigt, daß aromatische C=C - Bindungen bei Cyclisierungen von Carbonylyliden partizipieren können (Reaktionstyp: 150-183A). Wie auf Seite 105 dargestellt, sollen im folgenden Butadienyloxirane synthetisiert werden, in denen zusätzlich zur zentralen Doppelbindung die C-4/C-5 - Einfachbindungen cis-fixiert sind. Dieses wird u.a. erreicht, wenn die terminale Doppelbindung Teil eines Phenylringes ist (vgl. 148-183B).



Da zur Darstellung von Oxiranen mit elektronenziehenden Substituenten die Glycidesterreaktion nach DARZENS besonders gut geeignet ist, haben wir die Oxirane 189-191 auf diese Weise aus den entsprechenden Carbonyl- und Halogenverbindungen hergestellt. Hierbei erwies es sich als vorteilhaft, daß immer nur die trans-substituierten Oxirane gebildet werden ⁷⁵⁾.

11.1 Synthese des Oxirans 189:

Die Synthese von 189 gelang durch Darzens-Reaktion von 1-Phenyl-zimtaldehyd 184 mit Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat als Base und THF als Lösungsmittel. In 75% Ausbeute erhält man stereospezifisch das Oxiran 189. Aus einem Ether/Petrol-ether-Gemisch wird bei -20° die kristalline Verbindung erhalten.

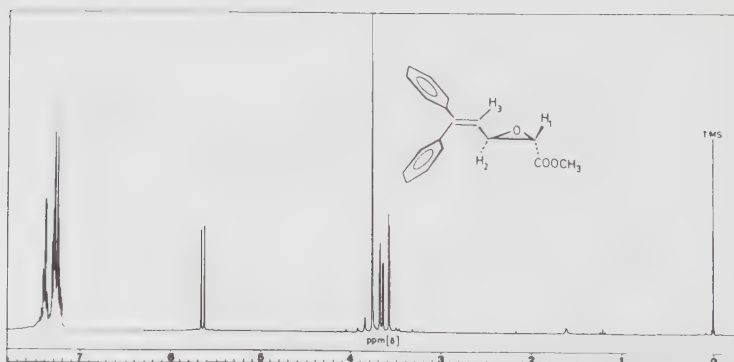
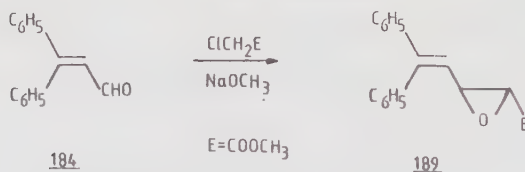


Abb. 52 ¹H-NMR-Spektrum von 189 (250 MHz)

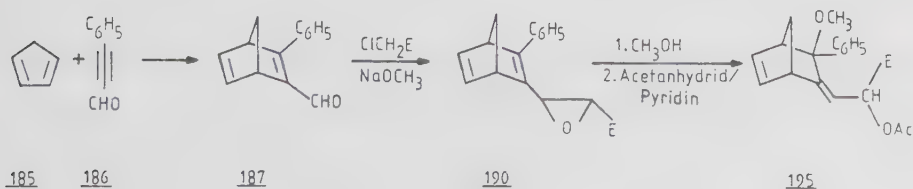
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=7.4-7.1$ (Ar-H, 10H, m), 5.56 (3-H, d, $J_{2,3}=9.1$ Hz), 3.62 (OCH_3 , s), 3.47 (2-H, dd, $J_{1,2}=1.9$ Hz), 3.33 (1-H, d).

Im ^1H -Kernresonanzspektrum leitet sich die trans-Konfiguration am Oxiranring eindeutig aus der Größe der Kopplungskonstanten $J_{1,2}=1.9$ Hz ab. Die Resonanz des Oxiranprotons 1-H erfolgt bei $\delta=3.33$, was eine Hochfeldverschiebung um ca. 0.4 ppm gegenüber 1-phenylsubstituierten Oxirane bedeutet^{46,92}). Die Absorption des Protons 3-H erfolgt bei $\delta=5.56$.

Darstellung von 190:

Die Darstellung des Norbornadienylloxirans 190 gelingt in guter Ausbeute durch Umsetzung des Aldehydes 187 mit Chloressigsäuremethylester in THF/Natriummethylat. Bei der Aufarbeitung erhält man ein Rohgemisch, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zu ca. 60% aus dem gewünschten Styryloxiran 190 besteht. Da wegen der hohen Zersetzungstendenz von 190 alle Reinigungsoperationen zu verlustreich sind, werden die Reaktionen mit diesem Gemisch vorgenommen.

Zur Charakterisierung von 190 wurde die Tatsache ausgenutzt, daß Methanol außerordentlich rasch angelagert wird, und das entstehende 1,4-Addukt 194 ein stabiles kristallines Acetat bildet.



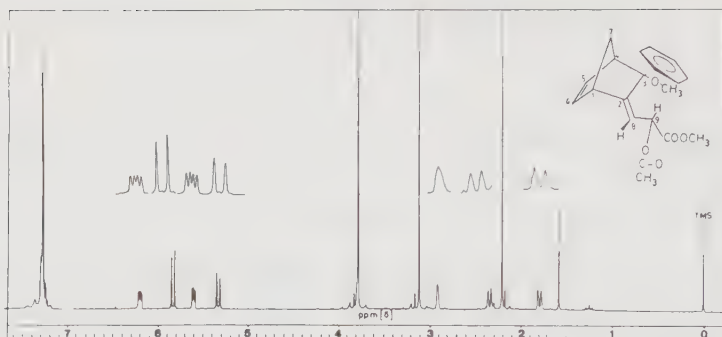
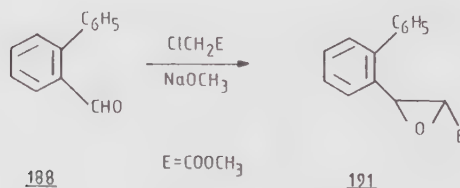


Abb. 53 ^1H -NMR-Spektrum von 195 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.4–7.2 (Ar-H, 5H, m), 6.21 (6-H, dd, $J_{1,6}$ =3.0 Hz, $J_{5,6}$ =5.5 Hz), 5.84 (9-H, d, $J_{8,9}$ =9.0 Hz), 5.62 (5-H, dd, $J_{4,5}$ =3.0 Hz), 5.34 (8-H, d), 3.85–3.8 (1-H, m), 3.79 (OCH_3 , s), 3.12 (OCH_3 , s), 2.95–2.9 (4-H, m), 2.34 (7a-H, m, $J_{7a,7b}$ =8.5 Hz), 2.21 (OCCH_3 , s), 1.80 (7b-H, m).

Darstellung des o-Biphenyloxirans 191:

o-Phenylbenzaldehyd 188 reagiert mit Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat als Base in THF zum stereochemisch einheitlichen Produkt 191.



Nach Extraktion der anorganischen Komponente muß auf eine weitere Reindarstellung des Oxirans verzichtet werden, da es sich bei jedem Versuch der Chromatographie (Al_2O_3 oder SiO_2) zersetzte und auch nicht kristallin erhalten werden konnte. Da die Reaktionslösung jedoch zu etwa 95% das Oxiran 191 enthält, konnte ohne zu großen Nachteil mit ihr die Thermolyse durchgeführt werden.

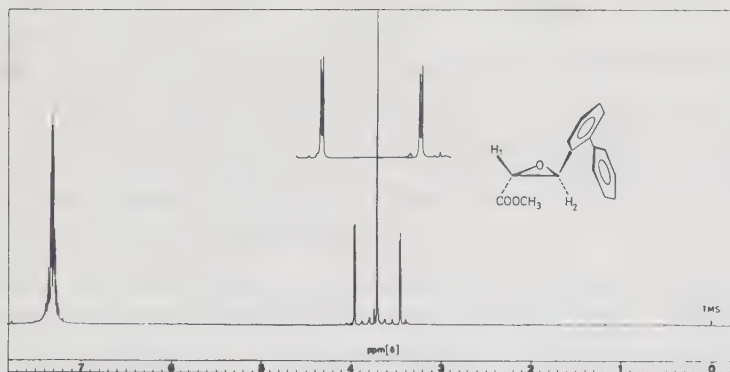


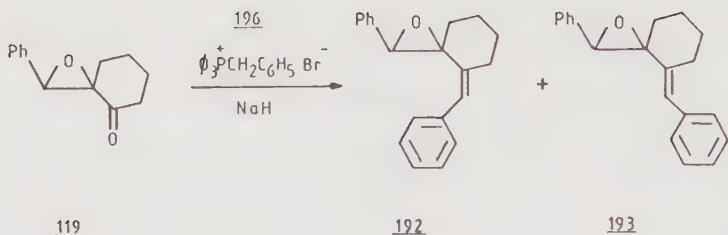
Abb. 54 ^1H -NMR-Spektrum von 191 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.6-7.3 (Ar-H, 9H, m), 4.00 (2-H, d, $J_{1,2}$ =2.0 Hz), 3.75 (OCH_3 , s), 3.48 (1-H, d).

1'-Phenyl-methyliden-spirooxiran 192 und 193

Das Oxiran 192 ist ein Vertreter der vollständig fixierten Butadienyl-oxirane vom Typ 147 (s.S. 105).

Nach Reaktion des Ketons 119 mit dem Ylid des Phosphoniumsalzes 196 (6 Stunden unter Rückfluß in Benzol) wird das Rohprodukt an Aluminium-oxid chromatographiert.



Es wird ein Gemisch der beiden Isomeren 192/193 erhalten. Aus einer Ether/Petrolether-Lösung kristallisiert der größte Teil der (E)-Verbindung 193 aus. Die Mutterlauge wird einer erneuten Chromatographie an Aluminiumoxid mit Cyclohexan als Laufmittel unterzogen. Dabei wird die als Öl anfallende (Z)-Verbindung 192 vor dem (E)-Oxiran 193 eluiert. Das Verhältnis der beiden (E)/(Z)-Isomeren beträgt 3.7:1.

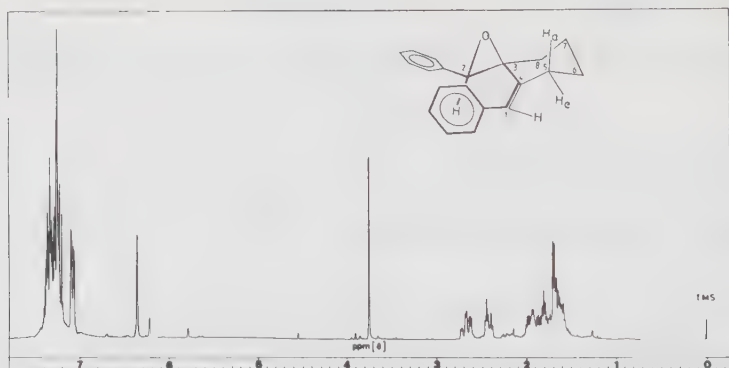


Abb. 55 ^1H -NMR-Spektrum von 192 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.5-7.0 (Ar-H, 10H, m), 6.35 (1^{H} , d, $J_{1,5a}=1.5$ Hz), 3.75 (2-H, s), 2.67 (5e-H, m), 2.40 (5a-H, m), 2.3-1.4 (aliph. H, 6H, m).

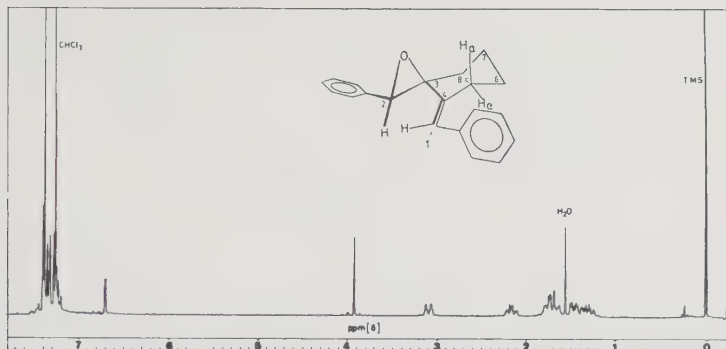


Abb. 56 ^1H -NMR-Spektrum von 193 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.6-7.2 (Ar-H, 10H, m), 6.74 (1-H , d, $J_{1,5a}$ =1.8 Hz), 3.95 (2-H, s), 3.11 (5e-H, m), 2.17 (5a-H, m), 1.85-1.2 (aliph. H, 6H, m).

Die Strukturbestimmung dieser Oxirane wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. So registriert man die Resonanz des olefinischen Protons 1-H von 193 gegenüber der von 192 - wahrscheinlich infolge der räumlichen Nähe zum Oxiranring - bei tieferem Feld ($\Delta\delta$ =0.38 ppm) (es ist möglich, daß diese Tieffeldverschiebung, zumindest teilweise, auch auf den Ringsauerstoff zurückzuführen ist ⁴⁷⁾; siehe auch die Disk. auf Seite 28).

12. Thermolyse der Styryloxirane 189-192

Thermische Isomerisierung von 189:

Isomerisierungsexperimente mit dem Oxiran 189 in Lösung führten bei 200° nach mehreren Stunden zur Zersetzung des Ausgangsproduktes. Wird die Thermolyse jedoch unter Kurzzeitbedingungen bei 390° durchgeführt, so isoliert man in 70% Ausbeute das 2,7-Dihydrobenzoxepin 197 als einziges Isomerisierungsprodukt.

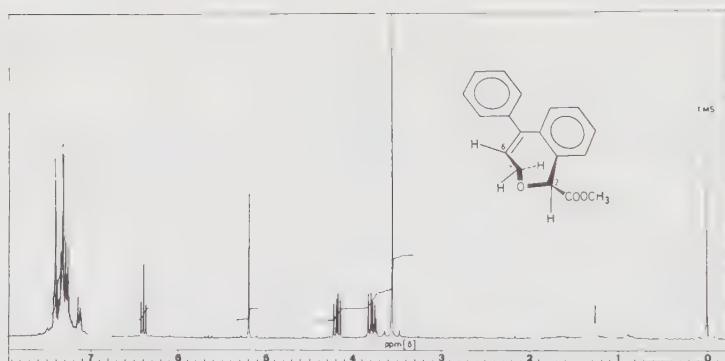
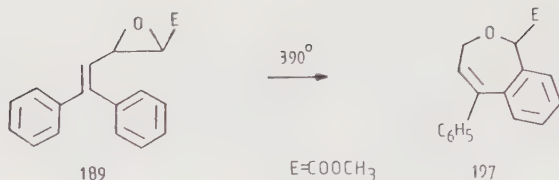


Abb. 57 ^1H -NMR-Spektrum von 197 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.5\text{--}7.1$ (Ar-H, 9H, m), 6.39 (6-H, t, $J_{6,7a}=J_{6,7b}=7.1$ Hz), 5.19 (2-H, s), 4.18 (7a-H, dd, $J_{7a,7b}=11.4$ Hz), 3.78 (7b-H, dd), 3.55 (OCH_3 , s).

Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Auftreten der Signale von neun aromatischen Protonen ein Hinweis für die Benzanellierung des Siebenringes. Mit Vergleichsdaten im Einklang ist die Absorption des Ringprotons 2-H ($\delta=5.19$) ¹¹². Die Kopplungskonstante der geminalen Protonen 7a-H/7b-H beträgt 11.4 Hz.

Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum von 1755 und 1750 cm^{-1} sind ein Hinweis für den gesättigten Charakter der Methylestergruppe.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Anzahl und Multiplizität der Signale für die Ringkohlenstoffe ein wichtiger Hinweis für die Struktur 197.

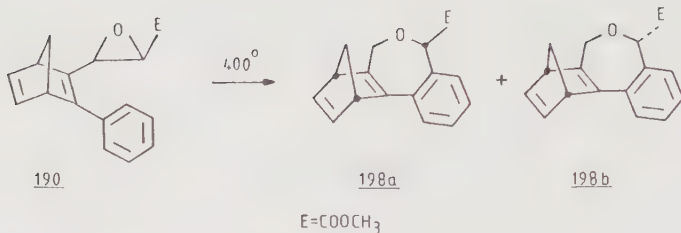
Tabelle 14

^{13}C -NMR-Daten von 197

C=O (Ester)	$\text{sp}^2\text{-C}$	$\text{sp}^2\text{-CH}$	C-O
172.83	148.46 C-3	130.24	77.31 C-2
	140.01 C-4	129.53	61.91 C-7
	136.86 C-5	128.85	52.20 Ester-C-O
		128.79 Ar-CH	
		128.67	
		128.47	
	Signale für 2 C-Atome nicht separiert		
		125.58 C-6	

Thermolyse von 190:

Vollständige Isomerisierung von 190 zum Siebenringprodukt 198 gelingt bei 400° . Nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden zwei Produkte zu je 22% isoliert, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um die beiden bis-anellierten 2,7-Dihydrooxepine 198a und 198b handelt (syn/anti-Stellung der Estergruppe bezüglich der CH_2 -Brücke).



Da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren jedoch jeweils außerordentlich ähnlich sind, kann eine Entscheidung zwischen den Diastereomeren nicht getroffen werden (176).

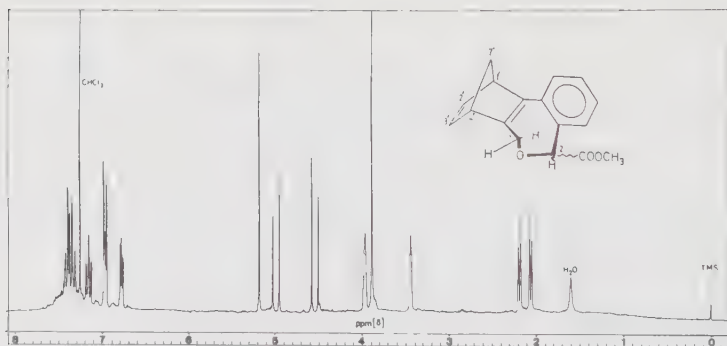


Abb. 58 ^1H -NMR-Spektrum von 198a (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.7\text{--}7.1$ (Ar-H, 4H, m), 7.10 ($3'\text{-H}$, dd, $J_{2',3'} = 5.0$ Hz), 6.86 ($2'\text{-H}$, dd, $J_{1',2'} = 3.0$ Hz), 5.25 (2-H , s), 5.05 ($7a\text{-H}$, d, $J_{7a,7b} = 18.5$ Hz), 4.60 ($7b\text{-H}$, d), 4.05–3.95 ($4'\text{-H}$, m, $J_{3',4'} = 3.0$ Hz), 3.92 (OCH_3 , s), 3.50–3.45 ($1'\text{-H}$, m, $J_{1',7'} = 1.5$ Hz), 2.22 ($7a\text{-H}$, dt, $J_{4',7'} = 1.5$ Hz), 2.09 ($7'b\text{-H}$, dt, $J_{7'a,7'b} = 6.2$ Hz).

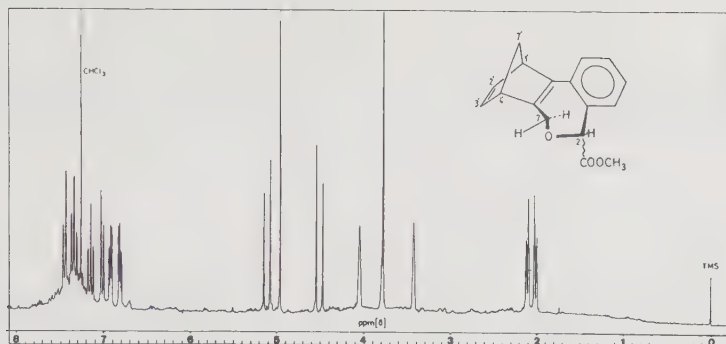


Abb. 59 ^1H -NMR-Spektrum von 198b (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.7-7.1 (Ar-H, 4H, m), 7.00 (3-H , dd, $J_{2',3'}=5.0$ Hz), 6.89 (2-H , dd, $J_{1',2'}=3.1$ Hz), 5.18 (7a-H , d, $J_{7\text{a},7\text{b}}=18.5$ Hz), 5.04 (2-H , s), 4.59 (7b-H , d), 4.1-4.05 (4-H , m, $J_{3',4'}=3.1$ Hz), 3.82 (OCH_3 , s), 3.5-3.4 (1-H , m, $J_{1',7'}=1.5$ Hz), 2.13 ($7'\text{a-H}$, dt, $J_{4',7'}=1.5$ Hz), 2.03 ($7'\text{b-H}$, dt, $J_{7'\text{a},7'\text{b}}=6.3$ Hz).

Thermolyse des Oxirans 191

Im Unterschied zum Oxiran 190 wird in 191 die Überbrückung der C-3/C-4 - Bindung durch einen zweiten aromatischen Ring ausgeführt, d.h. beide C=C - Doppelbindungen sind nun Teile aromatischer Ringe. Wird auch dieses Oxiran 191 zum Dihydrooxepin isomerisieren? Eine Reaktion von 191 findet erst oberhalb 440° statt. Nach Kurzzeitpyrolyse wird das Reaktionsgemisch chromatographisch aufgetrennt. In 35% Ausbeute isoliert man das Dihydro-dibenz-oxepin 199.

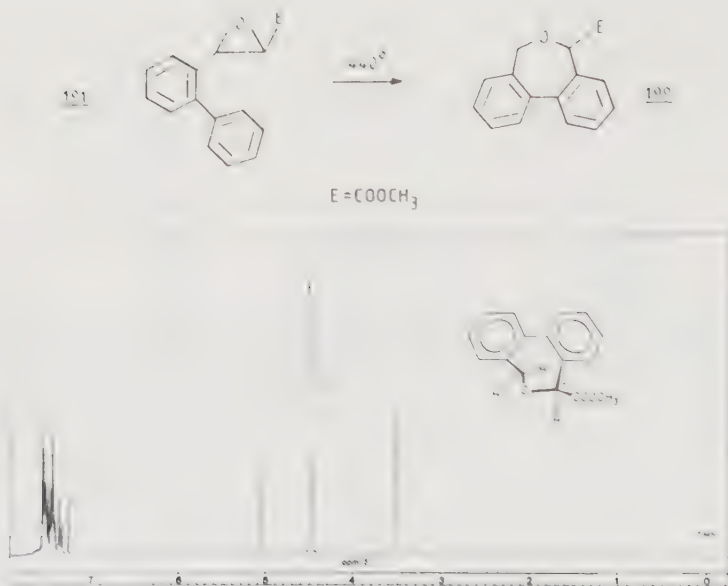


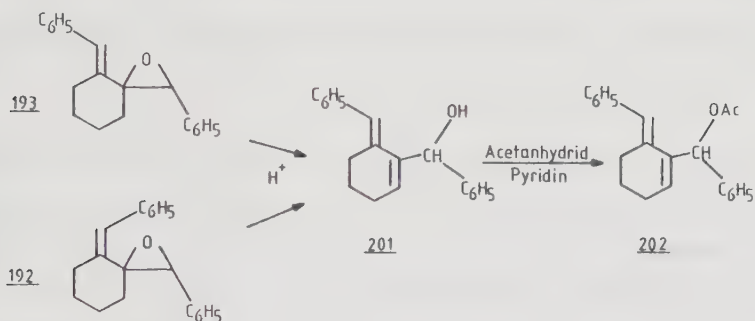
Abb. 60 ^1H -NMR-Spektrum von 199 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.4\text{--}7.2$ (Ar-H, SH, m), 5.10 (2-H, s), 4.56 (7a-H, d), $J_{7a,7b} = 12.0$ Hz, 4.50 (7b-H, d), 3.54 (OCH_3 , s).

Die Signale der Ringprotonen im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich in die Reihe der Daten der 2,7-Dihydrobenzoxepine einfügen und finden ihren Vergleich bei den von OKI, IWAMURA und HAYAKAWA beschriebenen Dibenz-(c,e)oxepinen ¹⁶⁵. Das Auftreten von Signalen für nun acht aromatische Protonen belegt die dibenz-anellierte Struktur des Siebenringes. Die starke Linienbreite der Signale von 2-H und 7-H ist nach Aussage der oben genannten Autoren auf eine niedrige Inversionsrate des (unsubstituierten) Moleküls zurückzuführen und wird im Spektrum von 190 auch beim Signal der Methylesterprotonen beobachtet. Auch die ^{13}C -NMR-Daten stützen die für das Thermolyseprodukt formulierte Struktur 199 (vier $\text{sp}^2\text{-C}$ - und acht $\text{sp}^2\text{-CH}$ - Zentren; Daten siehe Tabelle 15).

Thermolyse der Oxirane 192 und 193

Beim Erwärmen der Oxirane 192 und 193 in Isooctan oder Tetrachlor-
kohlenstoff entsteht der Alkohol 201:



Zur Charakterisierung wurde 201 in das kristalline Acetat 202 über-
führt.

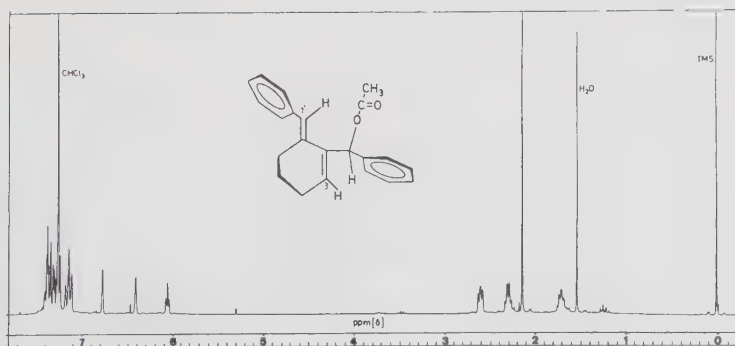


Abb. 61 ^1H -NMR-Spektrum von 202 (250 MHz)

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ =7.5-7.1 (Ar-H, 10H, m), 6.78 (1 β -H, m), 6.41 (1-H, m),
6.06 (3-H, t, $J_{3,4a}=J_{3,4b}=4.1$ Hz), 2.6-2.55 (2H, m),
2.3-2.55 (2H, m), 2.14 ($OCCH_3$, s), 1.75-1.65 (2H, m).

Die Strukturbestimmung erfolgte an Hand der ^1H -NMR-, IR- und UV-Spektren. Der ungesättigte Charakter des Sechsrings wird durch die Absorption des Protons 1-H bei $\delta=6.41$ belegt, während das dem Proton 1'-H zuzuweisende Signal bei $\delta=6.78$ ein Hinweis für die Methylen-Gruppe ist.

Im UV-Spektrum sei auf das langwellige Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}}=277 \text{ nm}$ ($\epsilon=21600$) hingewiesen.

Führt man die Thermolyse von 192 unter Kurzzeitbedingungen durch, so kann die H-Verschiebung nicht mehr konkurrieren: Bei einer Reaktionstemperatur von 350° erhält man nach Chromatographie in 80% Ausbeute ausschließlich das Dihydro-benzoxepin 200.

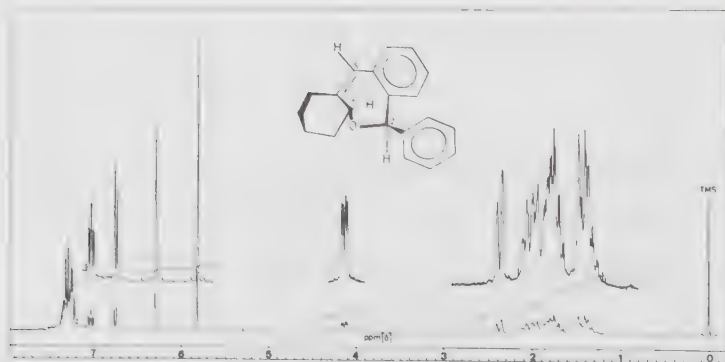
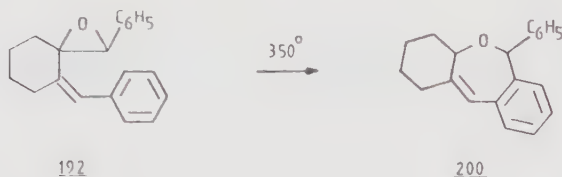


Abb. 62 ^1H -NMR-Spektrum von 200 (250 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ =7.5-6.75 (Ar-H, 9H, m), 6.31 (5-H, s), 5.82 (2-H, s), 4.14 (7-H, dd), 2.37 (1'a-H, m), 2.1-1.2 (1'b-H/2'-H/3'-H/4'-H, m, $J_{4'a}$, $J_{4'b}$, J_{7} =5.0 Hz, $J_{4'a}$, $J_{4'b}$, J_{7} =11.2 Hz).

Daß es sich bei dem Thermolyseprodukt 200 um ein Isomeres des Oxirans 192 handelt, wird durch das Massenspektrum belegt ($M^+ = 276$).

Im UV-Spektrum ist das längstwellige Absorptionsmaximum bei 263 nm ($\epsilon=16700$) ein Hinweis für das Vorliegen des Styrolchromophors.

Thermolyse von 193

Im Gegensatz zur Reaktion des Oxirans 192 isomerisiert 193 unter denselben Bedingungen zu einem Gemisch der beiden cis (69%)- und trans (31%)-Dihydrofurane 203 und 204, d.h. 193 reagiert wie ein Vinyloxiran.

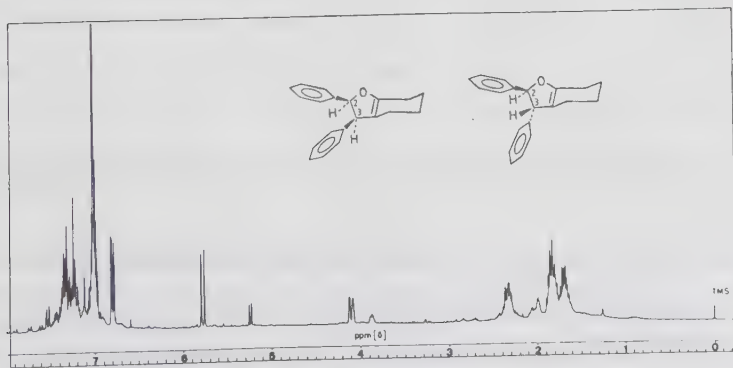
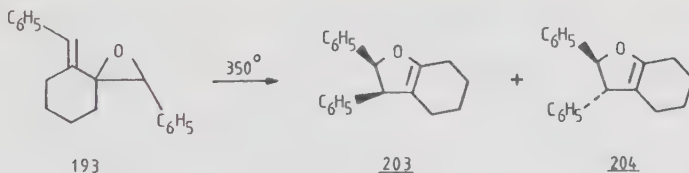


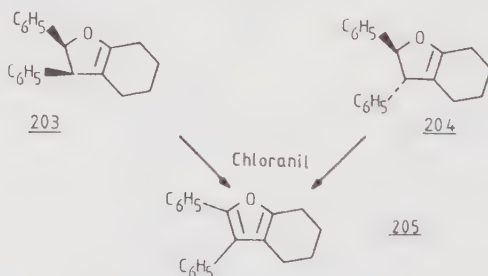
Abb. 63 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 203 und 204 (250 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (203, CDCl_3): $\delta=7.1-6.8$ (Ar-H, 10H, m), 5.84 (2-H, d, $J_{2,3}=9.5$ Hz), 4.14 (3-H, m), 2.5-1.55 (aliphatic H, 8H, m).

$^1\text{H-NMR}$ (204, CDCl_3): $\delta=7.6-7.1$ (Ar-H, 10H, m), 5.29 (2-H, d, $J_{2,3}=6.4$ Hz), 3.90 (3-H, m), 2.5-1.55 (aliphatic H, 8H, m).

Nach mehrmonatigem Stehenlassen der chromatographisch gereinigten Reaktionsprodukte in etherischer Lösung bei -20° kann das cis-Dihydrofuran 203 in kristalliner Form isoliert werden. Damit ist es möglich, eine vollständige Charakterisierung dieses Dihydrofurans durchzuführen. Im UV-Spektrum registriert man ein Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}}=257$ nm ($\epsilon=700$), was ein Hinweis für alkylsubstituierte Phenylgruppen ist ⁹⁸).

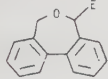
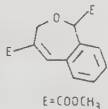
Die Oxidation der 2,3-Dihydrofurane mit Chloranil führt zum Furan 205.



12.1. Diskussion der NMR-Daten der Dihydrobenzoxepine 197-200

Die Strukturbestimmung der Dihydrobenzoxepine basiert im wesentlichen auf der Analyse der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Resonanzen von C-2 - C-7 weisen für 197, 199 und 206 ¹¹²⁾ große Ähnlichkeit auf (siehe Tabelle 15 auf Seite 137).

Tabelle 15 ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 197, 199 und 206

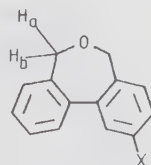
 <u>197</u>	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C=O	OCH ₃
	77.31	148.46	140.01	136.86	125.58	61.91	172.83	52.20
 <u>199</u>	76.68	134.92	140.55	140.40	132.59	67.73	171.71	52.04
 <u>206</u>	80.2	138.2	133.7	139.4	132.3	70.5	170.2 166.4	52.4 52.2

So absorbieren die Kohlenstoffatome C-7 (197, 199 und 206) zwischen $\delta=62-70$, während das unsubstituierte C-Atom C-2 zwischen $\delta=77$ und 88 absorbiert.

Die Benzanellierung der Siebenringe wird einmal an Hand der Anzahl von Signalen aromatischer Protonen im ^1H -NMR-Spektrum, andererseits durch die Multiplizität der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome bestimmt. Die Dihydro-benzoxepine 197-199 weisen für die Methylenprotonen sehr unterschiedliche Kopplungskonstanten auf ($J_{a,b}=11.4-18.5$ Hz). Allerdings ist bekannt, daß die Werte von $J_{a,b}$ in Siebenringen ganz allgemein stark von der Substitution abhängen: In unsubstituierten Verbindungen betragen diese 11-14 Hz; ist jedoch eine Olefin- oder Carboxylgruppe in Nachbarschaft, so werden Werte zwischen 14 und 18 Hz beobachtet (177,x).

x) Auch weiter entfernte Substituenten können einen wichtigen Einfluß auf die Größe von J ausüben:

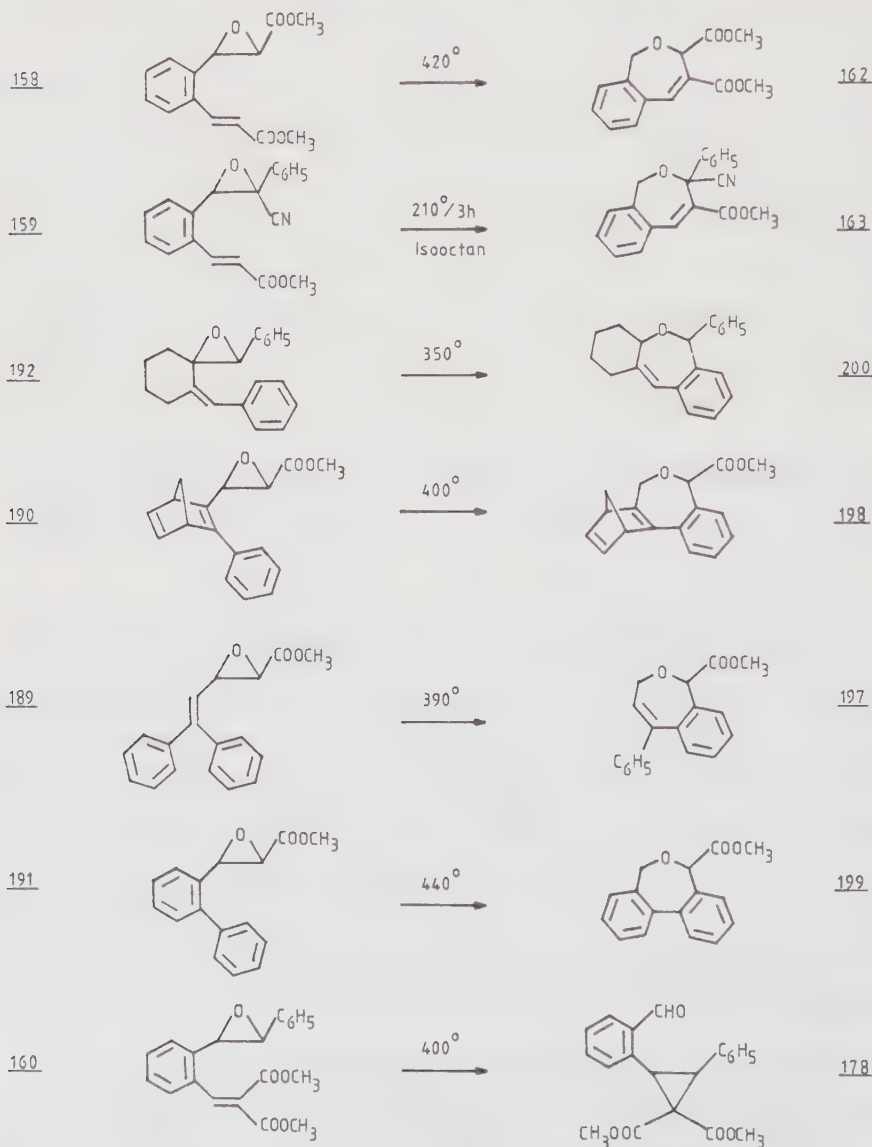
$\text{X}=\text{CH}_3$	$J_{a,b}=10.0$ Hz
$\text{X}=\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	$J_{a,b}=12.0$ Hz (178)



207

Schema 11 Übersicht der thermischen Reaktionen von

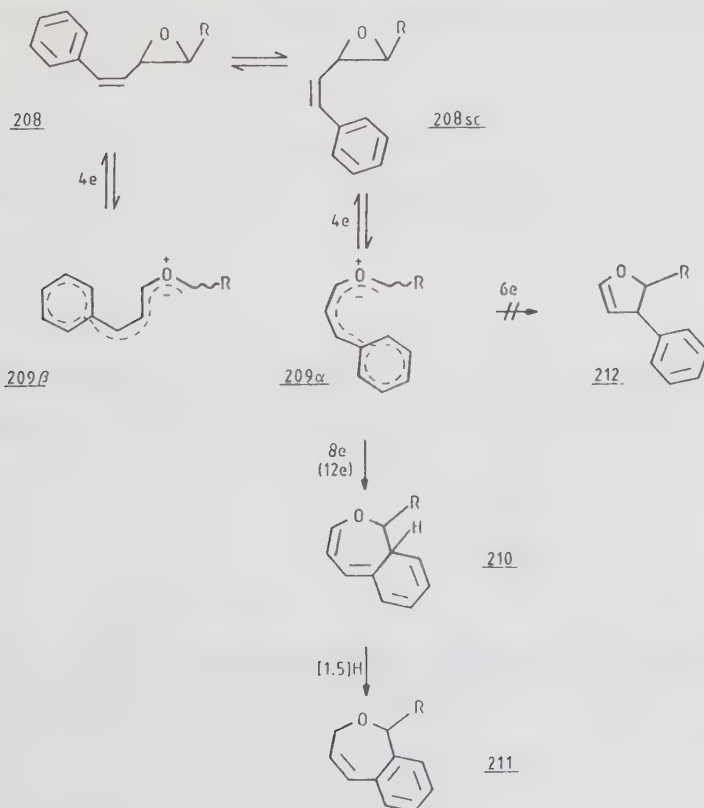
(o-vinyl)-Styroxiden (158-160) und Styryloxiranen (189-192) x)



Anmerkung: Mit Ausnahme der Reaktion von 159 werden die Thermolysen unter Kurzzeitbedingungen durchgeführt.

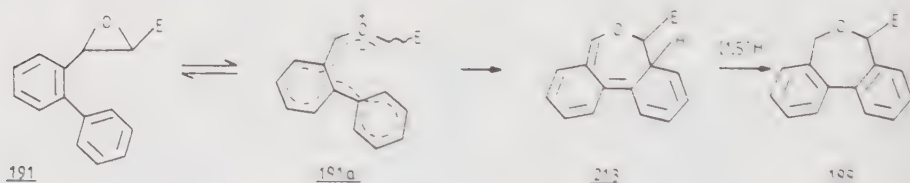
13. Diskussion der Ringerweiterungsreaktion der Styryloxirane 189-192

Die ausschließliche Bildung der Dihydrooxepine bei der Thermolyse von 189-192 erklären wir damit, daß in diesen Verbindungen (im Gegensatz zu Derivaten des Typs 52) nicht nur die zentrale C=C - Bindung (Z)-Konfiguration besitzt, sondern die Konformation der C-4/C-5 - Einfachbindung wegen der Phenylringbeteiligung de facto ebenfalls cis-fixiert ist; für 192 führt die zusätzliche C-2/C-3 - Überbrückung zu einer vollständigen geometrischen Festlegung der Homotrien-Einheit. Durch die Einschränkung der Flexibilität können aus 189-192 durch C/C-Spaltung der Oxiranringe - Planarität vorausgesetzt - nur Dipole der Struktur 209 α bzw. 209 β hervorgehen,



von denen der erstere das einzig mögliche Ringöffnungsprodukt der Spiroverbindung 192 ist. Für Cyclisierungsreaktionen ist nun von Bedeutung, daß ohne weitere C/C-Rotation (siehe auch Seite 54) ein Ringschluß zu Dihydrofuranen (Typ 212) nur über diejenige Uridstruktur möglich ist (209a), aus der auch die Bildung von Siebenringen erfolgen kann. Bei einer direkten Konkurrenz dieser beiden Prozesse tritt offensichtlich periselektiv Se (12e?)-Ringschluß zu dem 2,3-Dihydrooxepin 210 ein, welches unter [1,5]-H-Wanderung rasch zu dem Endprodukt 211 isomerisiert ^{x)}.

Wichtig ist der Befund, daß auch aromatische Doppelbindungen Ringschlußreaktionen eingehen können, und bei genügend hohen Temperaturen sogar Cyclisierungen unter Beteiligung von zwei aromatischen C=C - Bindungen möglich sind (siehe auch Diskussion Seite 117).



An den Umwandlungstemperaturen von 198-199 ist zu erkennen, daß für die letztere Reaktion eine Temperaturerhöhung um ca. 40° notwendig ist:



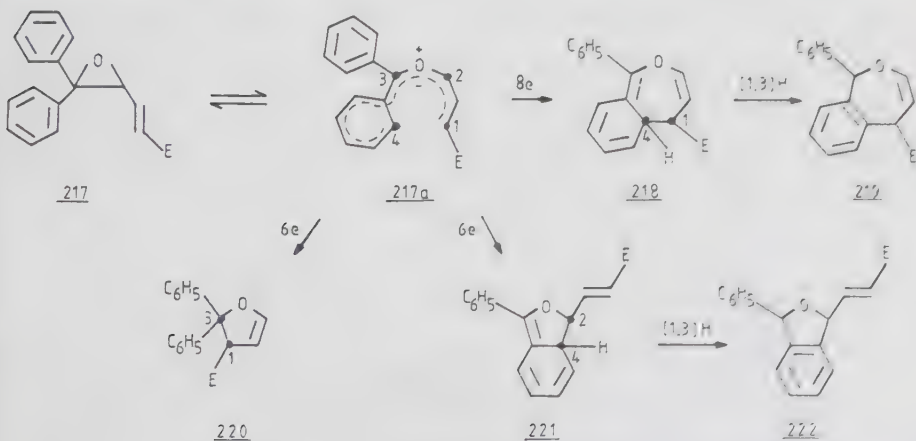
x)

Als alternativer Mechanismus für diese Umwandlung (208 → 210) kann eine sigmatrope [1,5]-C-Verschiebung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Ob aber dieser Befund dahingehend interpretiert werden kann, daß die Cyclisierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Reaktionssequenz ist, ist vor allem im Hinblick auf die schon bei 350° (also einer um ca. 50 bzw. 100° tieferen Temperatur) stattfindenden Umwandlung 192→200 zweifelhaft.

Die hier beschriebenen Reaktionen lassen sich auch klassifizieren als electrocyclic aromatische Substitutionen durch Carbonyllylide. Analoge Isomerisierungen sind beschrieben worden von Diazogruppen¹⁴³⁾ und einem Nitrilylid^{144,145,162,163)} (siehe auch Seite 70).

Im Zusammenhang mit den effektiven Cyclisierungen von delokalisierten Carbonyllyliden unter Beteiligung aromatischer C=C - Bindungen stellt sich die Frage, welcher Reaktionsmodus dann günstiger ist, wenn der Ringschluß gleichzeitig auch unter Einbeziehung einer olefinischen Doppelbindung möglich ist. Zur Prüfung dieser Frage haben wir das Oxiran 217 synthetisiert und anschließend der Thermolyse unterzogen.



217 wurde so gewählt, daß eine von zwei Phenylgruppen im Ylid 217a in endo-Stellung stehen muß. 217a hat mehrere Möglichkeiten der Cyclisierung, wobei neben dem 1,7-Ringschluß zwischen C-1 und C-4 zu 218 die Konkurrenz von zwei 1,5-Cyclisierungen (zu 220 bzw. 221) besteht.

13.1. Synthese des Oxirans 217:

Das Dien 216 ¹⁷⁹⁾ wird in Methylenchlorid mit mCPBA versetzt und das Reaktionsgemisch 5 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach quantitativem Umsatz von 216 erhält man in 43% Ausbeute das Oxiran 217. Die bei 35° schmelzende hygroskopische Verbindung kristallisiert aus Ether bei -20°.

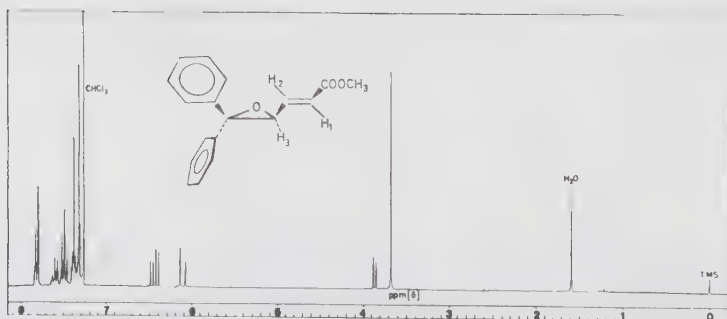
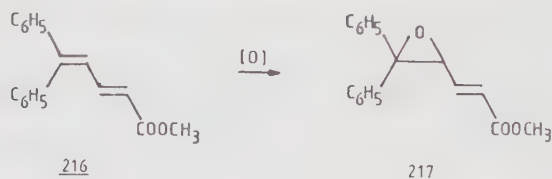


Abb. 64 ¹H-NMR-Spektrum von 217 (250 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=7.8-7.2$ (Ar-H, 10H, m), 6.37 (2-H, dd, $J_{1,2}=15.8$ Hz), 6.05 (1-H, d), 3.82 (3-H, d, $J_{2,3}=7.8$ Hz), 3.64 (OCH_3 , s).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum absorbiert das Proton 2-H bei bemerkenswert hohem Feld ($\delta=6.37$) ¹¹²).

Im UV-Spektrum wird ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 249 nm beobachtet, das einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon=15800$ aufweist.

Die Berechnung der relativen Anteile der Konformeren von 217 ergibt einen p-Wert von 0.51 (vgl. Seite 30); d.h. trotz der geminalen Phenylgruppen, die die gauche-Formen benachteiligen sollten, ist der Anteil an s-trans-Konformeren mit 51% in der gleichen Größenordnung wie z.B. in 52e.

Thermolyse von 217:

Beim Erhitzen einer 2×10^{-3} molaren Lösung des Oxirans 217 im zugeschmolzenen Glasrohr ist nach 3 Stunden bei 210° vollständiger Umsatz erreicht. Nach schichtchromatographischer Aufarbeitung des Thermolysegemisches wird in geringer Ausbeute ein Produkt isoliert, das als das Dihydrofuran 220 identifiziert wurde ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abb. 65). Es wurden keine Hinweise für die Bildung von Isomeren erhalten, die über eine Phenylring-Beteiligung entstanden sein könnten.

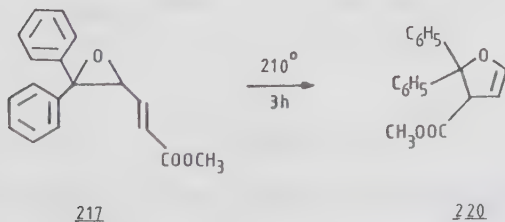
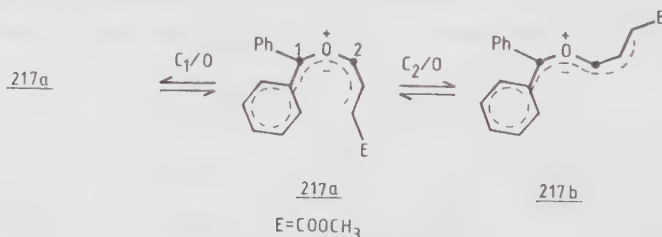




Abb. 65 ^1H -NMR-Spektrum von 220 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.9-7.3 (Ar-H, 10H, m), 6.68 (5-H, dd, $J_{3,5}$ =2.1 Hz),
5.00 (4-H, dd, $J_{4,5}$ =2.5 Hz), 4.54 (3-H, t, $J_{3,4}$ =2.1 Hz),
3.11 (OCH_3 , s).

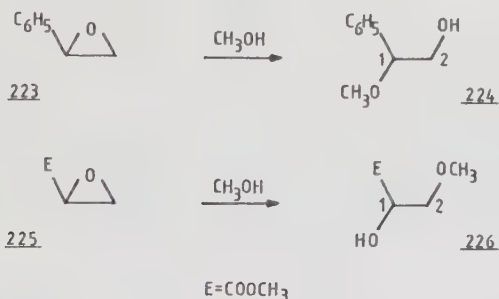
217 hat mithin als "normales" Vinyloxiran reagiert ⁴⁶⁾. Die im Vergleich zu ähnlich substituierten Verbindungen hohe Umwandlungstemperatur und die geringe Ausbeute an Dihydrofuran sind wahrscheinlich auf die ungünstigen sterischen Voraussetzungen für Cyclisierungsreaktionen zurückzuführen. Rotationen um C/O-Bindungen des endo/endo-Ylides 217a führen entweder wieder zum "gleichen" Dipol oder in eine für Cyclisierungen ungünstige exo/endo-Position 217b.



Eine aus sterischen Gründen notwendige Verdrillung des Dipolsystems 217a verringert außerdem die Chance der 1,7-Cyclisierung.

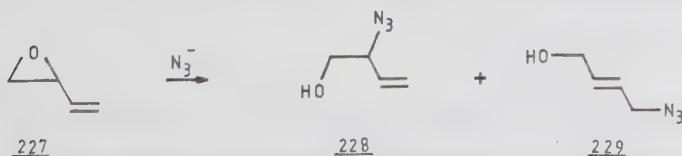
14. Addition von Methanol und Wasser an die Oxirane 190, 189 und 217

Nukleophile Additionen von Methanol und Wasser gehören zu den Standardreaktionen der dreigliedrigen Heterocyclen ²⁻⁴). So isoliert man z.B. bei der Reaktion von Styroloxid 223 mit Methanol in 90% Ausbeute das 1,2-Additionsprodukt 224, bei dem die Hydroxygruppe die 2-Position einnimmt ¹⁸⁰). Nach Addition an Acrylesteroxid 225 wird der C-1 - Alkohol 226 isoliert ¹⁸¹).



Die Regioselektivität dieser Additionen ist aber auch abhängig von den Reaktionsbedingungen ($\text{S}_{\text{N}}1/\text{S}_{\text{N}}2$).

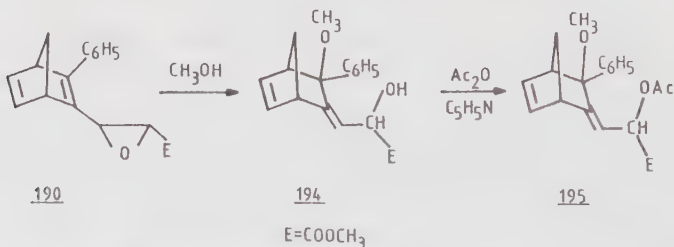
Nukleophile Additionen an Vinyloxirane führen zu unterschiedlichen Produkten. Während Beispiele bekannt sind, in denen ein Gemisch aus 1,4 (229)- und 1,2 (228)-Additionsprodukten entsteht ^{71,182}),



gibt es ebenso Reaktionen, bei denen ausschließlich 1,2-Addition des Nukleophils stattfindet¹⁸³⁾ und wiederum solche, bei denen Vinyl-oxirane regioselektiv in die 1,4-Addukte überführt werden können¹⁸⁴⁾. Ein Verfahren zur stereoselektiven Synthese von Allylalkoholen durch 1,4-Addition ist die Umsetzung von Butadienoxiden mit Dialkylcupraten^{185,x)}.

Umsetzung des Oxirans 190 mit Methanol

Bei der Synthese des Oxirans 190 wurde festgestellt, daß in Gegenwart von Methanol eine sehr rasche 1,4-Addition zu dem Alkohol 194 stattfindet (siehe auch Seite 123). Verbindungen, die durch 1,2-Addition von Methanol an 190 entstanden sind, werden nicht nachgewiesen. 194 wird anschließend mit einem Acetanhydrid/Pyridin-Gemisch acetyliert. Nach chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung wird bei -20° die kristalline Verbindung 195 erhalten.



In 195 (und auch 194) nimmt wahrscheinlich aus sterischen Gründen die Methoxygruppe die syn-Position zur CH₂-Brücke ein. Weitere Diastereomeren von 194 und 195 sind nach ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse nicht nachzuweisen.

x) Auch 1,6-Additionen an Butadienyloxirane sind beschrieben worden^{186,187)}.

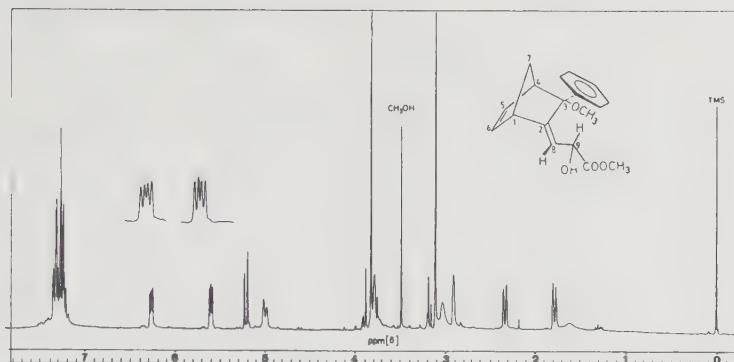


Abb. 66 ^1H -NMR-Spektrum von 194 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.5\text{--}7.2$ (Ar-H, 5H, m), 6.32 (6-H, dd, $J_{5,6}=5.5$ Hz, $J_{1,6}=3.0$ Hz), 5.66 (5-H, dd, $J_{4,5}=3.0$ Hz), 5.27 (8-H, d, $J_{8,9}=9.2$ Hz), 5.05 (9-H, m), 3.87 (OCH_3 , s), 3.10 (OCH_3 , s), 3.1–2.95 (OH, m), 2.95–2.9 (4-H, m), 2.35 (7a-H, m, $J_{7a,7b}=8.5$ Hz), 1.80 (7b-H, m).

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Methylester- und Hydroxygruppe bei $\delta=3.87$ und $\delta=3.1\text{--}2.95$. Hochfeldverschiebungen der olefinischen Protonen 5-H und 6-H in 194 gegenüber der Absorption dieser Protonen im Norbornadien ($\Delta\delta=0.8$ (5-H) bzw. 1.2 (6-H) ppm) stehen im Einklang mit Vergleichsdaten ¹⁸⁸⁾.

Addition von Methanol an das Oxiran 189:

Auch das Oxiran 189 wird mit Methanol zur Reaktion gebracht. Nach dreistündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß trennt man das Additionsprodukt säulenchromatographisch ab und acetyliert es anschließend mit einem Acetanhydrid/Pyridin-Gemisch. Die Verbindung 231 fällt als Diastereomerenpaar im Verhältnis 1.1:1 an.

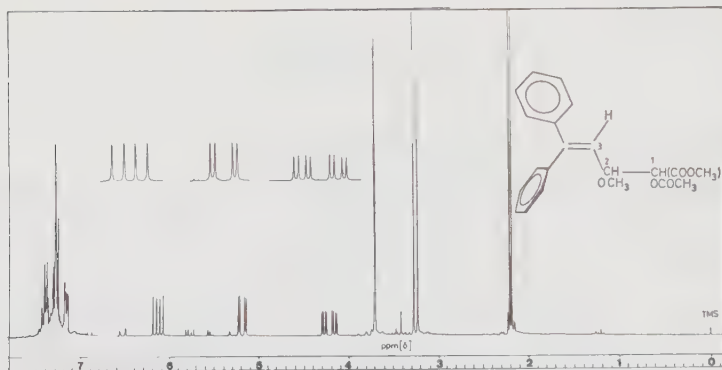
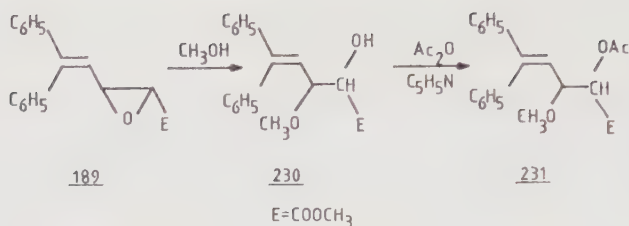


Abb. 67 ¹H-NMR-Spektrum von 231a und 231b (250 MHz)

231a:

¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.4–7.05 (Ar-H, 10H, m), 6.05 (3-H, d, J_{2,3}=9.8 Hz), 5.12 (1-H, d, J_{1,2}=3.7 Hz), 4.25 (2-H, dd,), 3.70 (OCH₃, s), 3.23 (OCH₃, s), 2.19 (OCCH₃, s).

231b:

¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.4–7.05 (Ar-H, 10H, m), 6.13 (3-H, d, J_{2,3}=9.8 Hz), 5.19 (1-H, d, J_{1,2}=3.7 Hz), 4.14 (2-H, dd,), 3.69 (OCH₃, s), 3.27 (OCH₃, s), 2.14 (OCCH₃, s).

Wasseraddition an das Oxiran 217:

Bei der Aufarbeitung der Epoxidierungsreaktion (216 217) (Reduktion der restlichen Persäure mit Natriumbisulfit-Lösung) wurde in 60% Ausbeute ein Produkt isoliert, das als das Diol 232 identifiziert wurde.

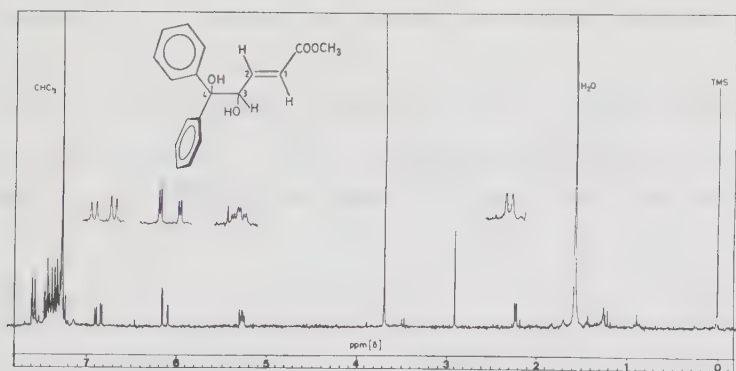
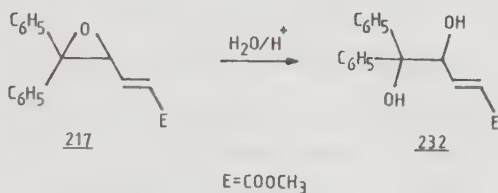


Abb. 68 ^1H -NMR-Spektrum von 232 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.55-7.15 (Ar-H, 10H, m), 6.82 (2-H, dd, $J_{1,2}$ =15.2 Hz), 6.08 (1-H, dd, $J_{1,3}$ =1.9 Hz), 5.23 (3-H, dt, $J_{2,3}$ =4.6 Hz), 3.67 (OCH_3 , s), 2.89 (OH, s), 2.22 (OH, d, $J_{\text{OH},3}$ =4.6 Hz).

Die Signale bei $\delta=2.89$ und $\delta=2.22$ können an Hand von H/D-Austauschexperimenten eindeutig den Hydroxylprotonen zugeordnet werden. Die Absorption der Protonen 1-H und 2-H ($\delta=6.08, 6.82$) und die Kopplungskonstante $J_{1,2}=15.2$ Hz dokumentieren die Crotonester-Einheit.

Obwohl keine genauen mechanistischen Untersuchungen gemacht worden sind, weisen die Resultate dieser Reaktionen darauf hin, daß der Angriff des Nukleophils S_N1 -artig erfolgen muß; die Reaktionen verlaufen also säurekatalysiert. So erhält man nach Umsetzung der Oxirane 190 und 189 mit Methanol jeweils die Addukte, bei denen die Hydroxygruppe geminal zur Estergruppe angeordnet ist.

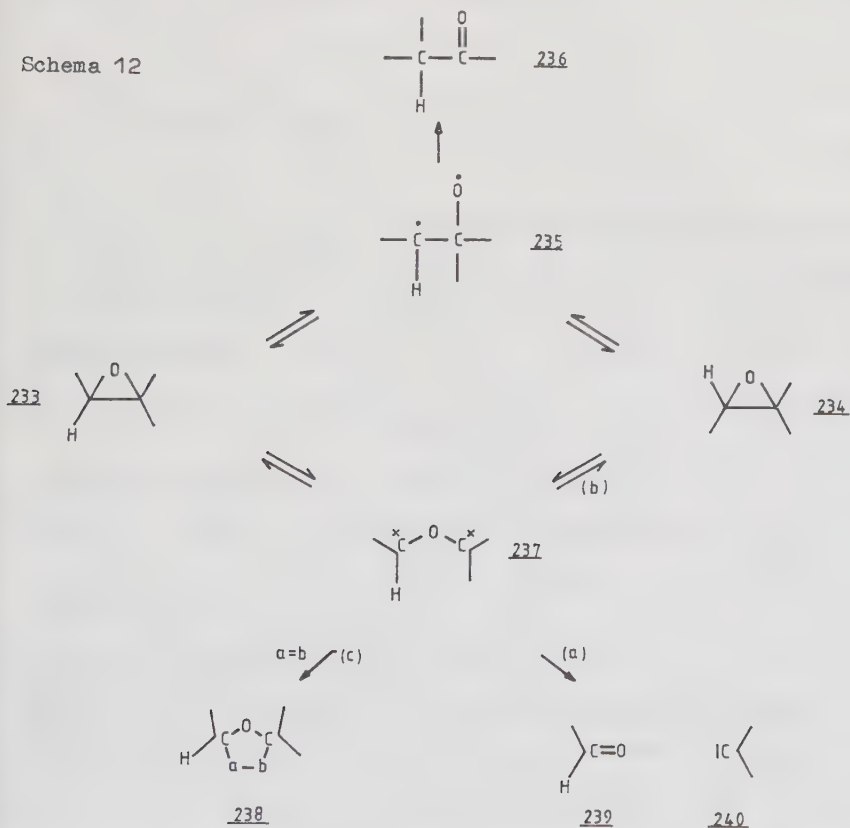
Die Umsetzung der Oxirane 190, 189 und 217 mit den Nukleophilen verlief in allen Fällen unter milden Bedingungen und mit guten Ausbeuten. Nach Acetylierung der so erhaltenen Alkohole 194 und 230 mit einem Acetanhydrid/Pyridin-Gemisch erhält man die leicht zu reinigenden Acetate 195 und 231, die, ebenso wie das kristalline Diol 232, zur weiteren Charakterisierung der Epoxyde dienen können.

15. Photochemische Untersuchungen mit ausgewählten Oxiranen

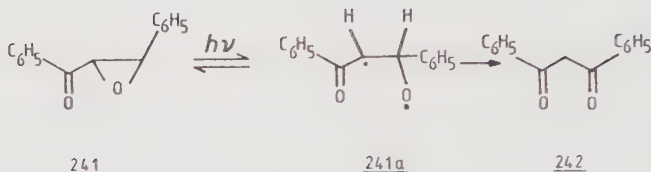
15.1. Einführung

Elektronisch angeregte Oxirane reagieren je nach Substituenten unter Spaltung einer C/O- oder der C/C-Ringbindung.

Schema 12



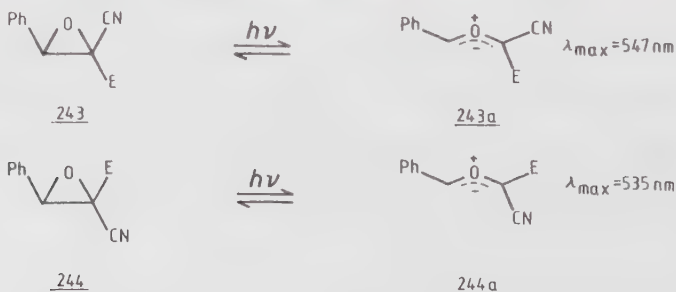
Die Intermediäre einer C/O-Spaltung (1,3-Diradikale) haben mehrere Reaktionsmöglichkeiten: Neben der Übertragung von Wasserstoffatomen unter Bildung von Carbonylverbindungen ist die Recyclisierung zum Ausgangsprodukt einer der häufigsten Desaktivierungswege (189,190).



Außerdem sind die photochemischen Reaktionen von Phenanthrenoxiden (oxygen-walk) ¹⁹¹⁾ und anderen Oxiranen zu erwähnen ^{192,193)}.

Für die Intermediäre einer C/C-Ringspaltung bestehen ebenfalls mehrere Möglichkeiten zur Folgereaktion (siehe Schema 12 auf Seite 151): Sie können z.B. C/O-Spaltung unter Bildung von Carbenen und Carbonylverbindungen eingehen ^{8,9,36,194)} (Weg a), oder zum gleichen oder epimeren Oxiran recyclisieren ³³⁾ (Weg b) oder Cycloadditionsprodukte mit Dipolarophilen bilden ^{32,33,195)} (Weg c).

Photochemische cis/trans-Isomerisierungen von Oxiranen mit ladungsstabilisierenden Substituenten sind ausführlich untersucht worden ^{32,33,36,195,196)}. Die Annahme, daß diese Isomerisierungen unter C/O-Spaltung der Oxirane ablaufen, mußte zumindest bei den Beispielen revidiert werden, bei denen der Nachweis photochemisch induzierter C/C-Spaltungsprodukte gelungen war ²⁹⁾. An Hand von Belichtungsexperimenten bei tiefer Temperatur konnten UV-spektroskopisch Ylide nachgewiesen werden (z.B. 243a und 244a):



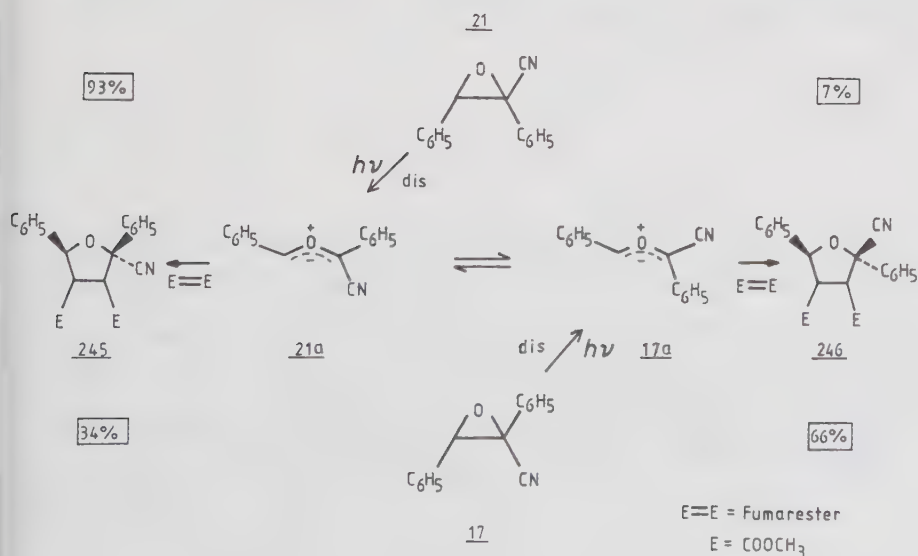
GRIFFIN schrieb die Farbe der Ylide 243a und 244a den durch Disrotation entstandenen exo/endo-Dipolen zu.

HUISGEN und Mitarbeitern gelang es mit Hilfe der Blitzphotolyse exo/exo- und exo/endo-Ylide bei tiefer Temperatur zu erzeugen und diese spektroskopisch nachzuweisen ⁶⁾.

Ebenfalls von Bedeutung ist, daß durch Doppelbelichtungen Carbonyl-ylide in Carbene und Carbonylverbindungen gespalten werden können ⁹⁾.

Die chemischen Beweise für die photochemische Bildung von Carbonyl-yliden basieren vor allem auf Cycloadditionsexperimenten ^{33,36,195,196)}.

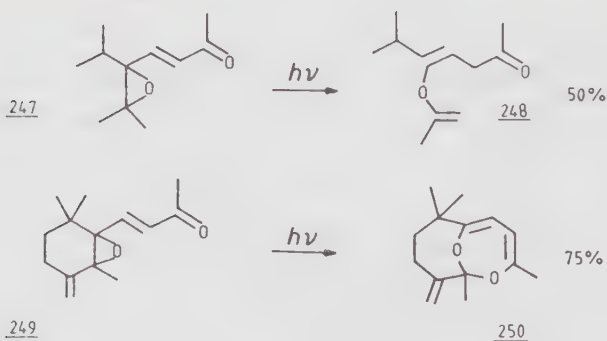
Ausgehend vom Oxiran 21 z.B. verläuft die Abfangreaktion der Zwischenstufe 21a in 93% zum Addukt 245. Die Stereospezifität dieser Reaktion ist jedoch viel geringer bei Belichtung des Oxirans 17 in Gegenwart von Fumarester:



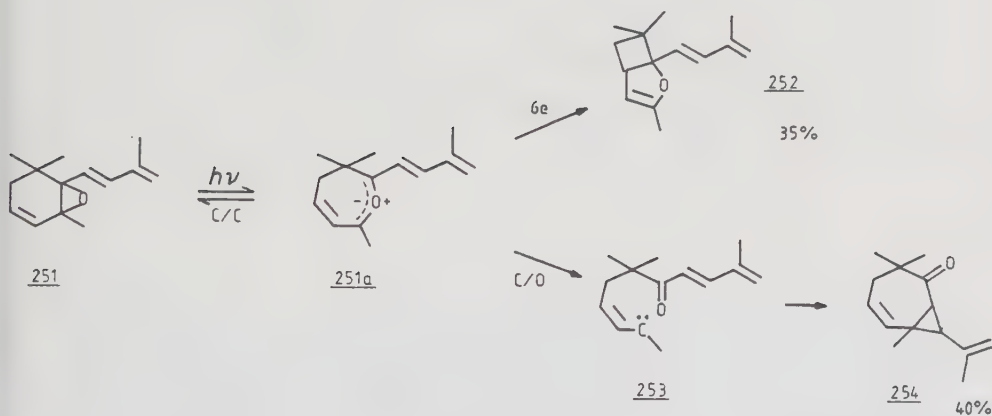
Folgende Schlüsse lassen sich aus den Experimenten ziehen:

1. Die photochemische C/C-Spaltung der Oxirane 17 und 21 erfolgt unter Disrotation zu den Carbonylyliden 17a und 21a.
2. Eine Äquilibrierung der Ylide (17a $\rightleftharpoons$ 21a) führt zur Abnahme der durch stereospezifische Abfangreaktion an die "Primärylide" gebildeten Produkte 246 und 245.

Photochemische Experimente mit Vinyloxiranen sind weniger bekannt ¹⁹⁶⁾
 In den meisten Fällen entstehen dabei Produkte, die sich aus einer C/O-Ringspaltung des Oxirans ableiten ^{197,198)}. Auch in cyclischen α,β -ungesättigten Epoxyketonen wurde die Spaltung der heteronuklearen Bindung als einziger Reaktionsweg beschrieben ¹⁹⁹⁻²⁰¹⁾. Dagegen verlaufen die lichtinduzierten Umwandlungen 247 $\rightarrow$ 248 und 249 $\rightarrow$ 250 unter Öffnung der Oxiran-C/C-Bindung ^{202,203)}:

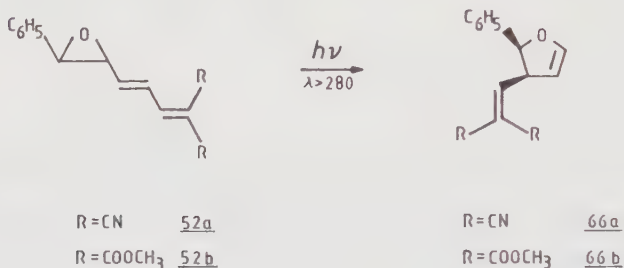


Experimente zur Untersuchung der Photochemie von Butadienyloxiranen wurden vor allem von JEGGER und Mitarbeitern an zahlreichen substituierten Iononepoxyden durchgeführt ²⁰⁴⁾. Sie fanden u.a., daß nach Belichtung der Verbindung 251 im wesentlichen die Produkte 252 und 254 entstehen:



Die Autoren gehen davon aus, daß photochemisch eine Ylid-Zwischenstufe 251a entsteht. Ein Hinweis für die Existenz solcher Ylide ist die Bildung des Dihydrofurans 252, das durch 6e-Ringschluß aus 251a entsteht. Unter den Bestrahlungsbedingungen erfährt 251a auch Fragmentierung zum Carben 253, welches durch intramolekulare Carbenanlagerung an die Enondoppelbindung die Cyclopropylverbindung 254 bildet ²⁰⁴⁾.

Erste eigene Untersuchungen wurden bereits mit den phenyl-substituierten Butadienyloxiranen 52a und 52b durchgeführt. Als einzige Photoisomere isolierten wir hierbei die cis-3-Vinyl-2,3-dihydrofurane 66a und 66b stereochemisch einheitlich in Ausbeuten von 10 und 30%.

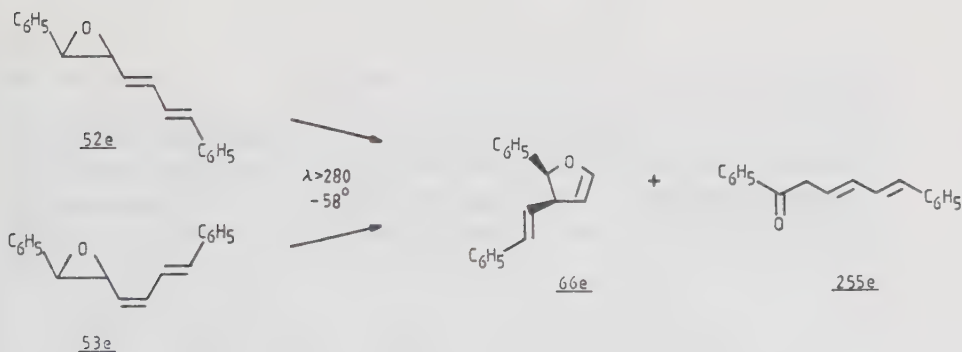


Zur weiteren Kenntnis des photochemischen Verhaltens von Epoxytrienen haben wir mit den Oxiranen 52e,g, 53e,g, 117e,h, 118e,h, 192 und 189 photochemische Experimente durchgeführt. Mögliche Zwischenstufen (Ylide) sollen mit Hilfe von Dipolarophilen abgefangen werden.

15.2. Zur Photochemie der Butadienyloxirane 52e und 53e

Bei der Belichtung einer $4,5 \times 10^{-3}$ molaren etherischen Lösung der Oxirane 52e und 53e mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Pyrexfilter, -58°) verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 346 nm zunächst nach höheren Wellenlängen, verliert dann aber nach 1 Stunde mehr und mehr an Intensität.

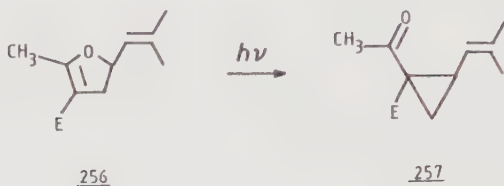
Bricht man jedoch die Belichtung nach 18 Minuten ab, so ergibt die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemisches, daß zwei definierte Produkte gebildet worden sind: cis-Dihydrofuran 66e und das Keton 255e. Der Anteil der Verbindungen 66e, 255e und 52e/53e im Photolysat beträgt etwa 50%. Das restliche Material kann nicht identifiziert werden. Wird die Belichtung der Reaktionslösung bis zum vollständigen Umsatz der Oxirane durchgeführt (1 Stunde, -58°), so erhält man nach chromatographischer Auftrennung des Photolysegemisches das Keton 255e in nur 12% Ausbeute und das cis-Dihydrofuran 66e zu 4%. Der größte Teil des Photolysegemisches bleibt als nicht identifizierbares, wahrscheinlich polymeres Material am Start zurück.



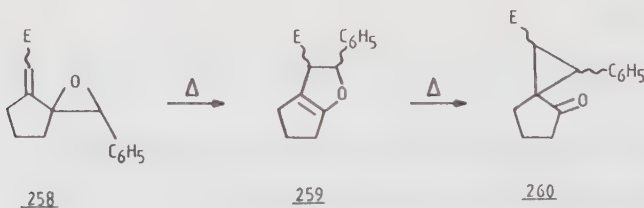
Bei geringer Ausbeute an Isomerisierungsprodukten bei der Photolyse von 52e und 53e kann zwei Gründe haben:

1. Carbonyllylide sind photolabil. Nach weiterer Belichtung können Carbene entstehen ⁹⁾, die ihrerseits zu einer Vielzahl von Produkten führen können ²⁰⁴⁾.

2. Dihydrofurane sind ebenfalls photolabil ²⁰⁵⁻²⁰⁸). So wird z.B. die photochemische Umwandlung des Vinyl-dihydrofurans 256 zur Synthese des Chrysanthem-Derivates 257 ausgenutzt ^{209,x)}:

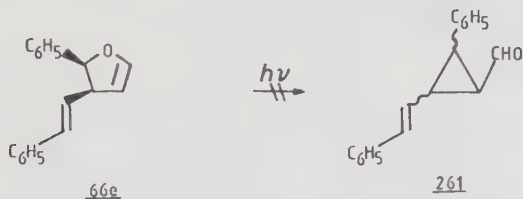


x) 2,3-Dihydrofurane können auch thermisch in Cyclopropyl-carb-aldehyde umlagern ²¹⁰). So wird z.B. 259 in drei isomere Cyclopropylketone der Struktur 260 überführt ¹¹³) (die Umwandlung 258→260 entspricht damit formal einem "walk-Prozeß" ²¹¹).

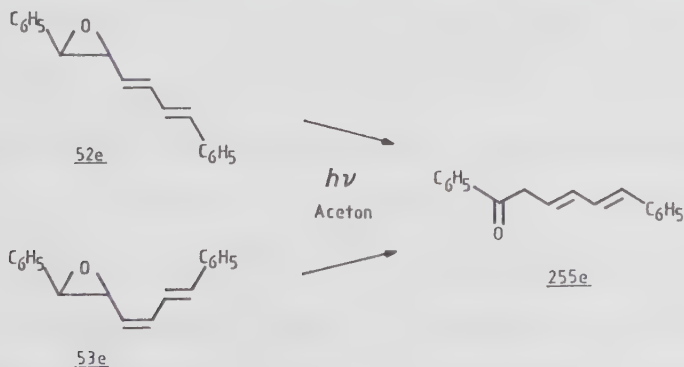


Andererseits sind auch einige thermisch induzierte - bzw. katalysierte ²¹²) - Reaktionen im Sinne Cyclopropylketon - 2,3-Dihydrofuran bekannt ^{213,214}).

Die Photolabilität des Dihydrofurans 66e wird in folgendem Versuch nachgewiesen: Eine 0.45×10^{-3} molare Lösung dieser Verbindung wird bei -20° 18 Minuten mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm (Pyrexfilter), d.h. unter den Bedingungen, bei denen die Isomeren 52e und 53e zu 50% reagiert haben, bestrahlt. Die ^1H -NMR-Analyse des Rohgemisches ergab, daß 15% des Dihydrofurans 66e zerstört worden sind; definierte neue Produkte, z.B. der Vinyl-cyclopropyl-carbaldehyd 261, konnten nicht nachgewiesen werden.



Bei der Belichtung der Oxirane 52e und 53e in Ether wurde neben dem Dihydrofuran 66e in 12% Ausbeute das Keton 255e isoliert. Führt man die Bestrahlung dieser Oxirane in Aceton durch, so wird das Keton 255e als einzige identifizierbare Substanz in 30% Ausbeute nachgewiesen.



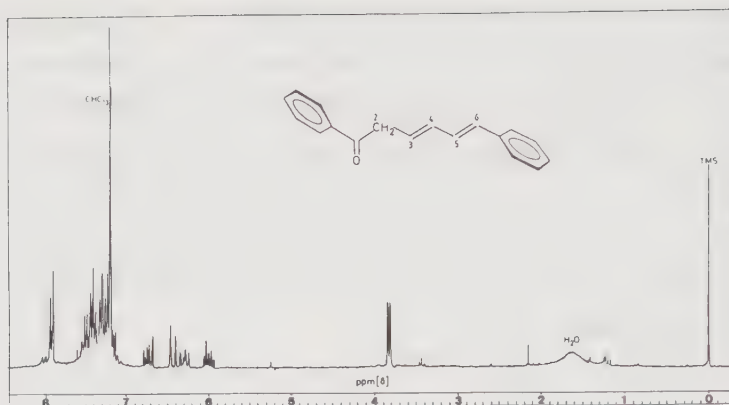


Abb. 69 ^1H -NMR-Spektrum von 255e (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ =8.0-7.9 (Ar-H, 2H, m), 7.7-7.1 (Ar-H, 8H, m), 6.76 (5-H, dd, $J_{5,6}$ =15.1 Hz), 6.46 (6-H, d), 6.32 (4-H, ddd, $J_{4,5}$ =10.2 Hz), 6.02 (3-H, ddd, $J_{3,4}$ =15.0 Hz), 3.84 (2-H, dd, $J_{2,3}$ =6.8 Hz, $J_{2,4}$ =0.9 Hz).

15.3 Belichtung der Oxirane 52g und 53g

Die Bestrahlungsexperimente der p-(nitro-phenyl)-substituierten Oxirane 52g und 53g werden unter den gleichen Bedingungen wie die der Epoxyde 52e und 53e durchgeführt. Eine 4.25×10^{-3} molare etherische Lösung wird jeweils 1 Stunde bei -20° bestrahlt (Pyrexfilter, Q-81). Nach chromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches werden 20% der Oxirane zurückgewonnen. In 11% Ausbeute erhält man das Keton 255g und zu 8% das cis-Dihydrofuran 66g. Da auch in diesem Fall bei unvollständigem Umsatz höhere Ausbeuten an den Photoisomeren isoliert worden waren, wurden jeweils 4.25×10^{-4} molare Lösungen von 52g in mehreren Zeitintervallen unter den oben beschriebenen Bedingungen bestrahlt und die Photolysate anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert.

Dabei wurden neben dem Ausgangsoxiran 52g, dem cis-Dihydrofuran 66g und dem Keton 255g noch zwei weitere Verbindungen gefunden, die aber bislang nicht vollständig analysiert werden konnten. An Hand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten nehmen wir jedoch an, daß es sich dabei um das Oxiran 52gg sowie das cis-Dihydrofuran 66gg handelt.

Neben den photochemischen Reaktionen am Oxiranring erfolgte außerdem eine lichtinduzierte cis/trans-Isomerisierung an der endständigen Doppelbindung. Eine Aussage darüber, ob 66gg aus 52gg oder aus dem isomeren Dihydrofuran 66g entstanden ist, ist nicht möglich.

Der zeitliche Ablauf der Belichtung des Oxirans 52g ist in der Graphik 1 auf Seite 162 dargestellt.

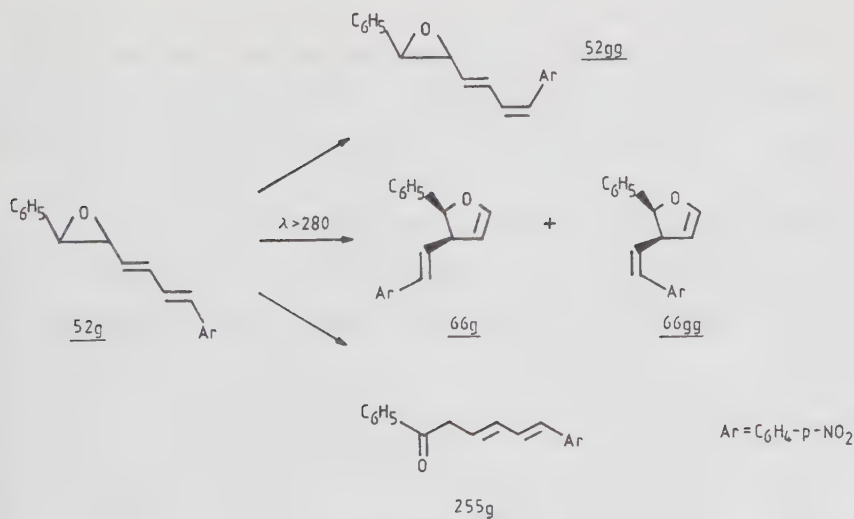
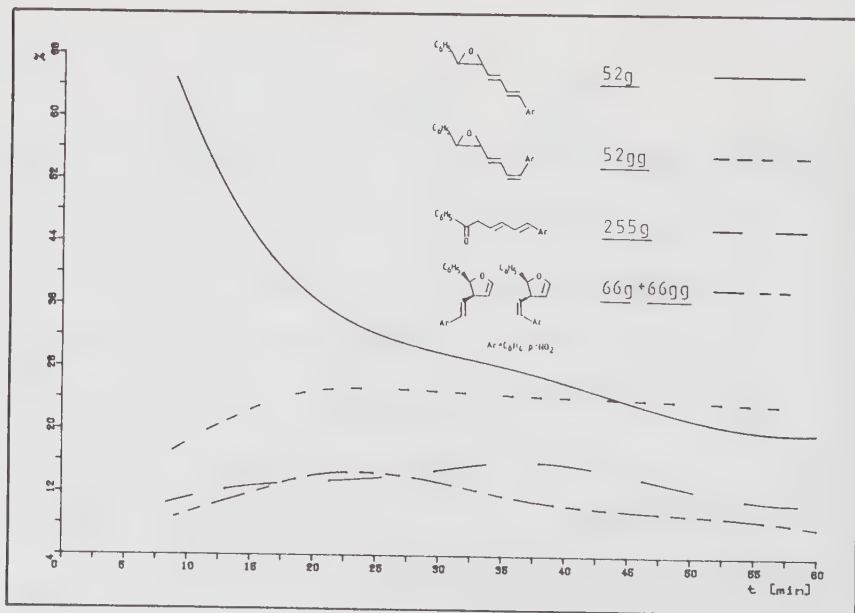


Tabelle 16

Belichtung des Oxirans 52g in Zeitintervallen
- ¹H-NMR-spektroskopische Produktanalyse (%) -

Dauer (min)	<u>52g</u>	<u>52gg</u>	<u>255g</u>	<u>66g</u>	<u>66gg</u>	Ausbeute
9	65	15	11	2	2	95%
18	40	24	13	7	7	91%
27	31	26	14	7	7	85%
36	28	24	18	5	5	80%
45	24	24	14	5	5	72%
60	20	23	11	4	4	62%

Graphik 1 Abhängigkeit der Produktbildung von der Belichtungszeit 215



Wie aus der Graphik 1 zu ersehen ist, entsteht das Oxiran 52gg sehr schnell und ist nach 23 Minuten zum größten Anteil im Substanzgemisch geworden. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt 52gg, ebenso wie das Oxiran 52g, wieder ab. Ein Gleichgewicht beider Verbindungen kann nicht ausgeschlossen werden. Nach 23 Minuten ist ebenfalls die Menge an Dihydrofuranen 66g und 66gg am größten. Bei weiterer Belichtung des Reaktionsgemisches zersetzen sich diese Verbindungen. Ob 66gg direkt aus 52gg oder über 66g gebildet wird, ist unklar.

Wie alle hier beschriebenen Verbindungen ist auch das Keton 255g photolabil. Die größte Menge an 255g ist nach 37 Minuten gebildet (Graphik 1).

Ebenso wie das Oxiran 52g geht die Verbindung 53g photochemische Isomerisierungen ein, wobei neben dem Doppelbindungsisomeren 53gg das Dihydrofuran 66gg und das Keton 255g entsteht.

Eine photochemische cis/trans-Isomerisierung an den Oxiranringen 52g und 53g wird überraschenderweise nicht beobachtet.

Werden die Photolyseversuche mit den Butadienyloxiranan 52g/53g unter triplett-sensibilisierten Bedingungen in Aceton durchgeführt, so isoliert man das Keton 255g in 60% Ausbeute als einzige definierte Substanz.

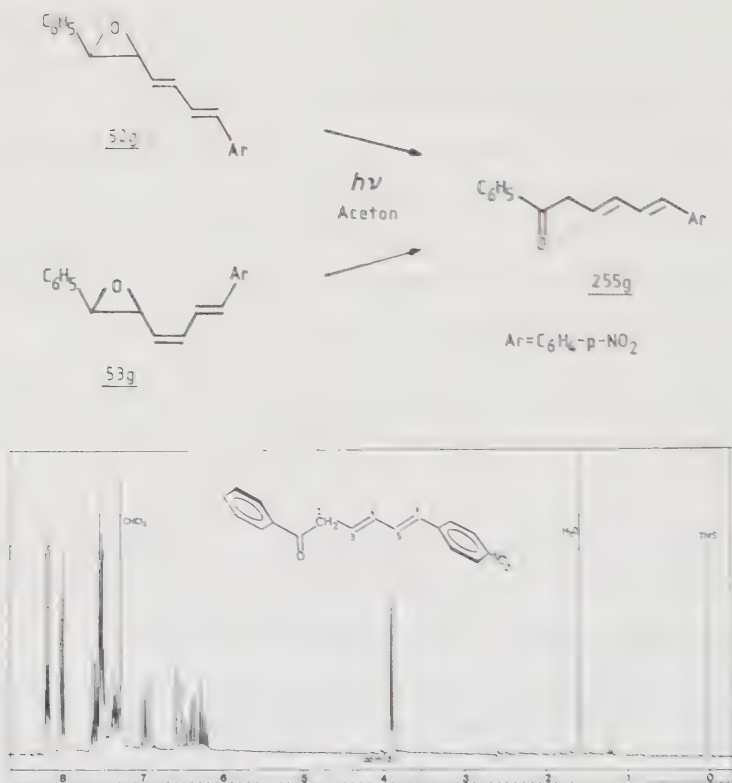


Abb. 70 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 255g (250 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.07/7.89 (Ar-H, 4H, AA'BB'), 7.55-7.2 (Ar-H, 5H, m), 6.89 (5-H, dd, $J_{5,6}$ = 15.5 Hz), 6.46 (6-H, d), 6.32 (4-H, ddd, $J_{4,5}$ = 10.0 Hz), 6.16 (3-H, ddd, $J_{3,4}$ = 15.5 Hz), 3.85 (2-H, dd, $J_{2,3}$ = 6.5 Hz, $J_{2,4}$ = 0.9 Hz).

15.- Belichtung der geometrisch fixierten Butadienyloxirane

117e,h, 118e,h, 192, 193 und 189

Die Ringerweiterungen von Butadienyloxiranen zu Vinyl-dihydrofuranen oder Dihydrooxepinen sind Mehrstufenreaktionen, bei denen der erste

und wahrscheinlich auch der letzte Schritt (Oxiranöffnung bzw. abschließende Cyclisierung) stereospezifisch ablaufen. Als weitere mechanistische Information konnte im Falle der Epoxytriene 52e,g und 53e,g an Hand der photochemisch induzierten Bildung der Dihydrofurane 66e und 66g gezeigt werden, daß zumindest in diesen Fällen die Entstehung der dipolaren Zwischenstufen geschwindigkeitsbestimmend ist (Temperatur der Thermolyse ca. 160° , der Photolyse ca. -20°). In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob die gleichen Verhältnisse auch für die Siebenring-Bildung gelten. Da mit Derivaten der flexiblen Epoxytriene 52 und 53e,g diese Reaktion nicht beobachtet wurde, haben wir einige weitere Versuche mit den geometrisch fixierten Verbindungen 117e,h, 118e,h, 192, 193, 189 durchgeführt, von welchen die β (Z)-Isomeren thermisch überwiegend oder sogar ausschließlich zu Dihydrooxepinen isomerisieren.

Belichtung der Oxirane 117h und 118h:

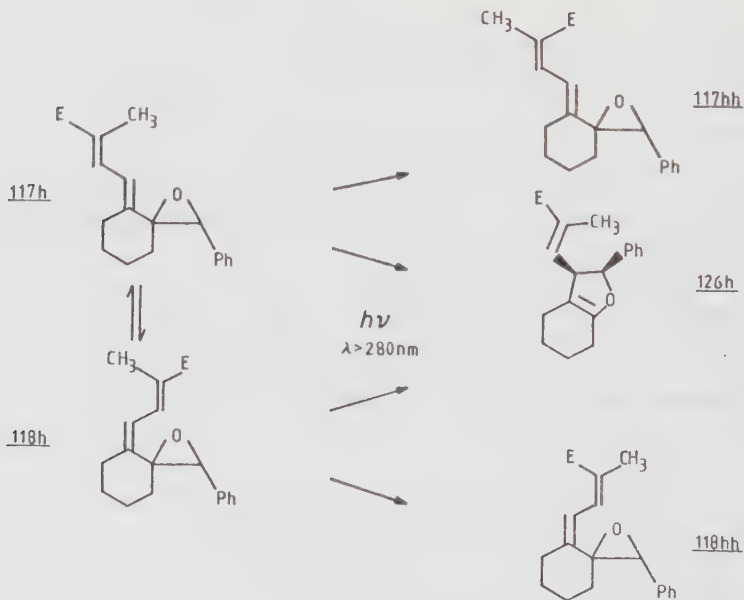
Eine etherische Lösung der Oxirane 117h und 118h wird unter UV-spektroskopischer Kontrolle bei -20° bestrahlt ($\lambda_{\text{max}}=281 \text{ nm}$, Pyrexfilter, Q-81). Es wird dabei eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen beobachtet.

Nach Belichtung von 400 ml einer 0.5×10^{-3} molaren Lösung wird das Photolysegemisch ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Dabei wird neben Ausgangsmaterial (73%) ein Gemisch von drei Isomerisierungsprodukten gefunden.

Tabelle 17 Zusammensetzung des Photolysegemisches nach
Belichtung der Oxirane 117h und 118h - 2 h -

Edukt	<u>117h</u>	<u>118h</u>	<u>117hh</u>	<u>118hh</u>	<u>126h</u>
<u>117h</u>	73%	7.5%	7.5%	----	12%
<u>118h</u>	15%	73.5%	----	7%	4.5%

Ausgehend von 117h erhält man neben dem - ebenfalls thermisch gebil-
deten - cis-Dihydrofuran 126h (12%) die isomeren Oxirane 118h (7.5%)
und 117hh (7.5%). 117hh unterscheidet sich vom Ausgangsprodukt 117h
durch die unterschiedliche Konfiguration der Methylester- und Methyl-
gruppe am terminalen Kohlenstoffatom C-3'.



Nach Belichtung von 118h isoliert man ein Photolysegemisch, das das Ringerweiterungsprodukt 126h in nur 4.5% Ausbeute enthält. Weiterhin werden zu 15% die isomeren Oxirane 117h und 118hh gefunden.

Zusammenfassend läßt sich sagen:

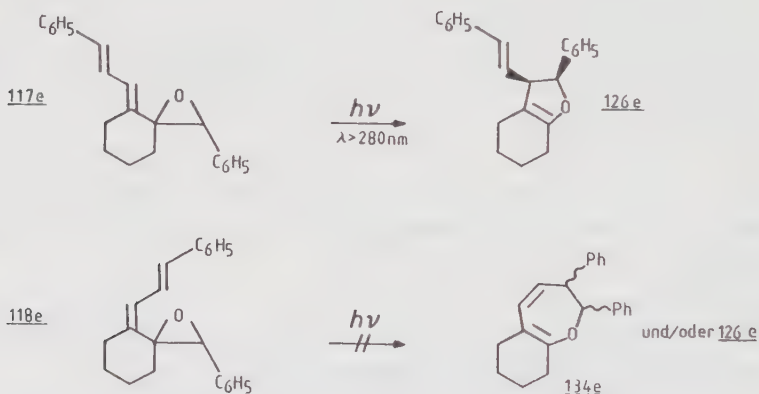
1. Die photochemische Umsetzung der Diastereomeren verläuft etwa gleich schnell.
2. Ausgehend von beiden Diastereomeren werden jeweils zwei weitere Oxirane gebildet, die sich wahrscheinlich in der Konfiguration der Butadienylreste unterscheiden (siehe auch die Photolyse von 52g und 53g). Der Anteil dieser Verbindungen nimmt mit längerer Belichtungszeit nicht zu. Es ist nicht gelungen, diese Verbindungen rein zu isolieren.
3. Das cis-Dihydrofuran 126h ist - auch nach vollständigem Umsatz - das einzige Ringerweiterungsprodukt bei der Photolyse von 117h und 118h.
4. Durch C/O-Spaltung entstandene Ketone werden bei der Photolyse der Oxirane 117h und 118h nicht gebildet.

Belichtung der Oxirane 117e und 118e

Wegen der extremen Empfindlichkeit der Spirooxirane 117e und 118e gegenüber Wasser (vgl. Seite 88) ist es erforderlich, die Photolyse-lösungen sofort auf -60° abzukühlen und nach Sättigung mit Stickstoff die Belichtung durchzuführen.

Die 1.7×10^{-3} molaren Lösungen der Oxirane werden zunächst mit Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Q-81, Pyrexfilter) bestrahlt. Bei diesen Experimenten konnte nach vollständigem Umsatz des Oxirans 117e (1 Stunde) das cis-Dihydrofuran 126e als einzige Substanz nachgewiesen werden (10% Ausbeute).

Nach Photolyse von 118e wird keine identifizierbare Verbindung isoliert. Auch bei kürzeren Belichtungszeiten und mit Licht eines Hg-Niederdruckbrenners sind ^1H -NMR-spektroskopisch keine monomeren Substanzen nachzuweisen.

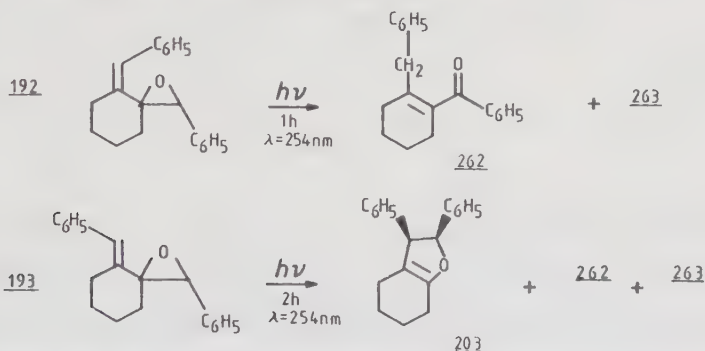


Photochemische Reaktionen der Oxirane 192 und 193:

Bei der Bestrahlung der Epoxyde 192 und 193 mit Licht eines Hg-Niederdruckbrenners werden zur vollständigen Umsetzung der Diastereomeren unterschiedliche Zeiten benötigt. Während 192 nach 1 Stunde vollständig reagiert hat, beträgt der Umsatz des Oxirans 193 unter den gleichen Bedingungen nur ca. 50%.

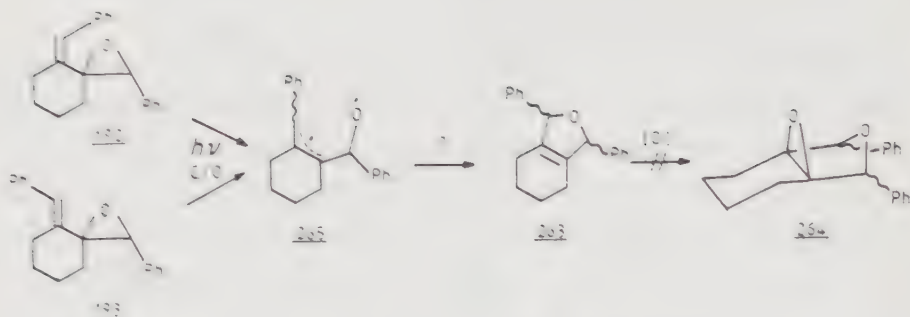
Die Produktzusammensetzung der Photolysegemische ist unterschiedlich; neben etwa 70% polymerem Material entstehen aus 192 das Keton 262 und eine zweite Verbindung unbekannter Struktur (263).

Photochemische Isomerisierungsprodukte des Oxirans 193 sind ebenfalls das Keton 262, das cis-Dihydrofuran 203 und wiederum eine Verbindung, die das gleiche ^1H -NMR-Spektrum wie 263 aufweist.



Oxiran	<u>262</u>	<u>263</u>	<u>203</u>
<u>192</u>	10%	27%	---
<u>193</u>	5%	15%	5%

Signale im ^1H -NMR-Spektrum der unbekannten Substanz 263 weisen auf eine Struktur hoher Symmetrie hin ($\delta=6.40$ (2H,s), 2.62 (2H,t,J=6.0 Hz), 2.55 (2H,t,J=6.1 Hz), 2.0-1.8 (4H,dt)). Im Massenspektrum wird ein Molekülpeak $m/e=276$ gefunden, d.h. 263 ist isomer zu den Oxiranen 192 und 193. Eine mögliche Struktur wäre das 2,5-Dihydrofuran, das durch C/O-Spaltung der Oxiranbindung und anschließender Cyclisierung entstehen könnte. Da wir vermuteten, daß 263 eine olefinische Gruppe aufweist, wurde diese Verbindung mit mCPBA umgesetzt. Dabei entstand eine kristalline Substanz ($m/e=292$), deren Struktur nach Aussage des ^1H -NMR-Spektrums jedoch nicht mit dem erwarteten Epoxidierungsprodukt 264 vereinbar ist.

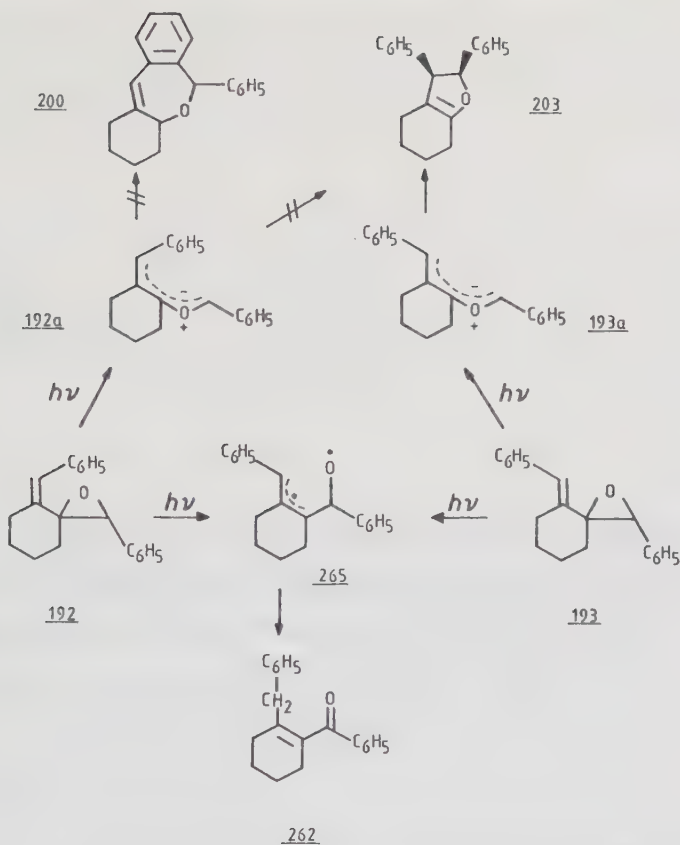


Zum Nachweis einer 1,3-dipolaren Zwischenstufe wird das Oxiran 192 in Gegenwart von NFMI photolysiert. Nach dieser Reaktion erhält man jedoch als einziges identifizierbares Produkt wiederum das 2,3-Dihydrofuran 203 (Ausbeute: 5%). Da keine C/C-Spaltungsprodukte gebildet worden sind, muß geschlossen werden, daß radikalische Zwischenstufen mit dem Dipolarophil reagieren und zur Polymerisation führen.

Das Keton 262 resultiert aus einer C/C-Spaltungsreaktion der Oxirane 192 und 193. Im Gegensatz dazu führt die Bildung des cis-2,3-Dihydrofurans 203 über dipolare Zwischenstufen (193a) (siehe auch Schema 13 Seite 171). Beide Prozesse verlaufen offensichtlich parallel. Interessant ist der Befund, daß ausgehend von 192 ausschließlich Produkte der C/C-Spaltung gefunden werden ^{x)}. Weder ein Dihydrofuran noch ein - ähnlich der thermischen Umlagerung von 192 gebildetes - 1,7-Cyclisierungsprodukt (200) können nachgewiesen werden.

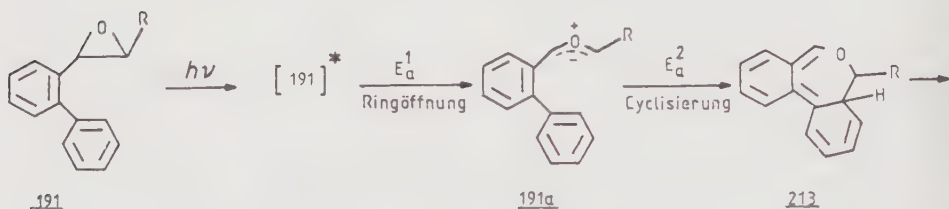
x) In mehreren Arbeiten haben JEGGER und Mitarbeiter gezeigt, daß schon kleinste Unterschiede in der Substitution den Reaktionsmodus von Ionenepoxyden bei der Photolyse drastisch beeinflussen können (203, 216).

Schema 13



Einerseits sind sicherlich sterische Faktoren ausschlaggebend dafür, daß die 1,5-Cyclisierung (192a→203) nicht stattfindet. Auf der anderen Seite muß jedoch berücksichtigt werden, daß möglicherweise die Aktivierungsbarriere für einen 1,7-Ringschluß (192a→200) zu hoch ist.

Obwohl die Chancen für eine Reaktion im Sinne 191→213 aus den oben genannten Gründen noch kleiner sein sollte (die 1,7-Cyclisierung kann nur unter Entaromatisierung von zwei Phenylringen ablaufen), haben wir auch mit dem Biphenyloxiran 191 Belichtungsversuche durchgeführt.



Nicht unerwartet war das Ergebnis der in Benzol als Lösungsmittel und mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners durchgeführten Bestrahlung: 191 liefert dabei als einziges Produkt das Keton 267 in überraschend hoher Ausbeute von über 95%.

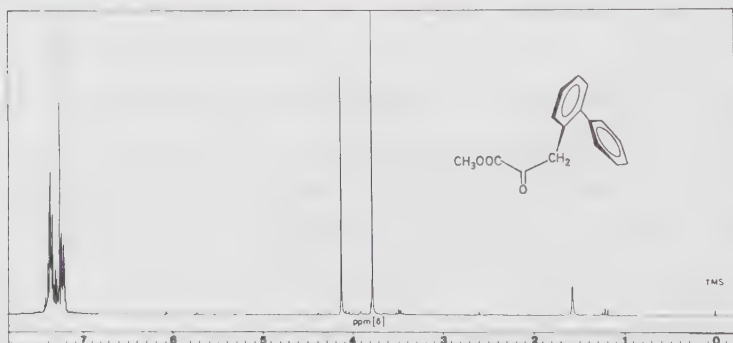
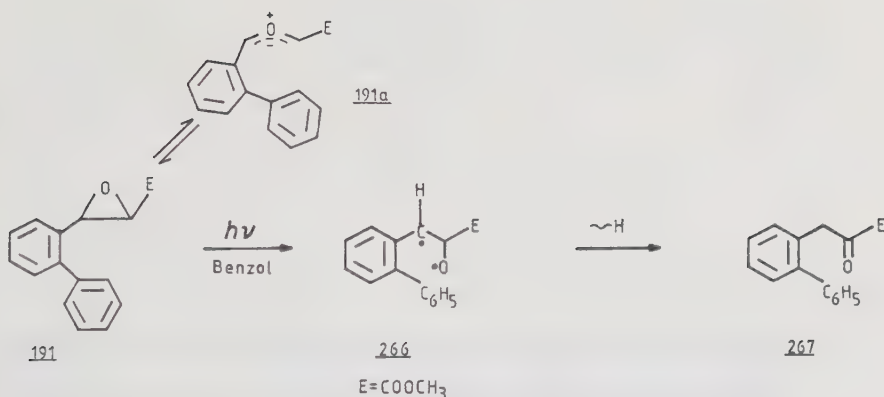


Abb. 71 ^1H -NMR-Spektrum von 267 (250 MHz)

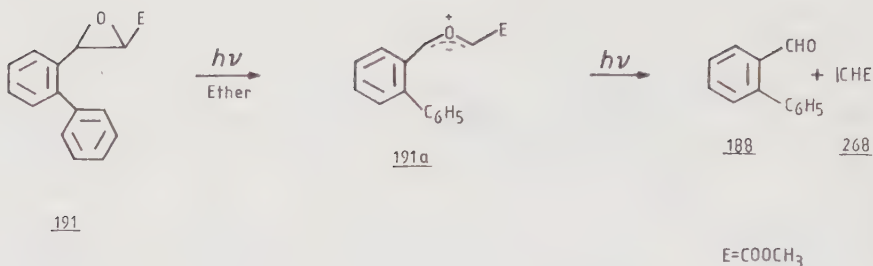
^1H -NMR (CDCl_3): δ =7.4–7.1 (Ar-H, 9H, m), 4.08 (2H, s), 3.74 (OCH_3 , s).



Bei der sensibilisierten Belichtung von 191 wird offensichtlich bevorzugt die Oxiran-C/O-Bindung gespalten unter Bildung des Diradikals 266, welches durch intramolekulare H-Übertragung zu dem Ketoester 267 reagiert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch C/C-Spaltung zum Ylid 191a erfolgt und dieses aber wieder zum Oxiran zurückreagiert.

In einem zweiten Versuch wird eine 5.5×10^{-3} molare Lösung des Oxirans 191 in Ether mit Licht eines Hg-Niederdruckbrenners bestrahlt. Für einen vollständigen Umsatz werden unter diesen Bedingungen 4 Stunden benötigt. Nach chromatographischer Auftrennung des Photolysegemisches können nur 14% o-Phenyl-benzaldehyd 188 isoliert werden.

Nach Photolyse in Ether wurden also keine Produkte einer C/O-Spaltung der Oxiranbindung isoliert. Möglicherweise findet hier photochemische Öffnung der Oxiran-C/C-Bindung zu einem Ylid 191a statt, welches wiederum lichtinduziert Carbenspaltung eingeht.

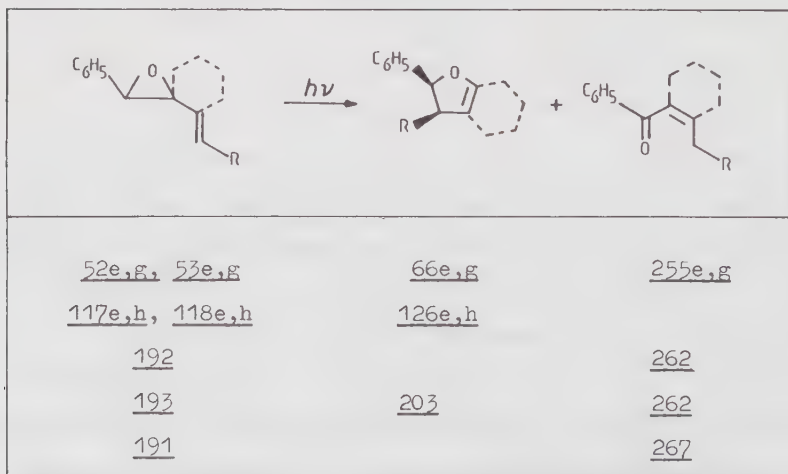


15.5 Zusammenfassung der Belichtungsexperimente mit den Oxiranen

52e,g, 53e,g, 117e,h, 118e,h, 192, 193, und 191 (vgl. Disk. S. 186)

Die wichtigsten Resultate der Photolyseexperimente sind:

- Die Belichtung der Oxirane 52e,g, 53e,g, 117e,h, 118e,h, 192, 193 und 191 führt zu einem Gemisch von zwei Strukturisomeren (Dihydrofuranen 66e,g, 126e,h, 203 bzw. Ketonen 255e,g, 262, 267).



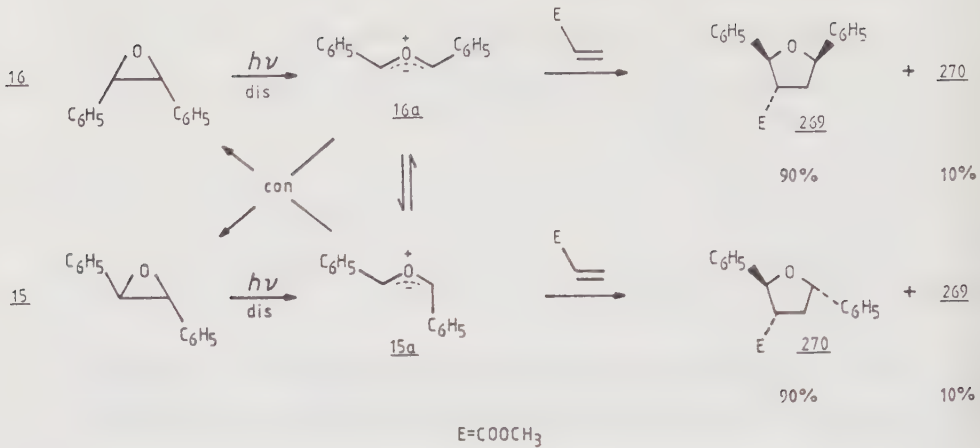
Während die Butadienyloxirane 52e,g und 53e,g zu einem Gemisch von C/C- und C/O-Spaltungsprodukten reagieren, isomerisieren die Spirooxirane 117e,h und 118h photochemisch ausschließlich zu den Dihydrofuranen 126e,h.

2. Eine der primären Photoreaktionen ist erwartungsgemäß die Doppelbindungsisomerisierung in den Butadienyl-Einheiten.
3. Photochemisch treten keine Ringerweiterungsreaktionen zu sieben-gliedrigen Oxacyclen auf.
4. Die durch photochemische Isomerisierungsreaktion entstandenen Produkte (Dihydrofurane, Ketone) sind ihrerseits photolabil.
5. Die triplett-sensibilisierten Reaktionen der Oxirane 52e,g und 53e,g in Aceton führen ausschließlich zu C/O-Spaltungsprodukten.

16. Photochemische Cycloadditionsreaktionen

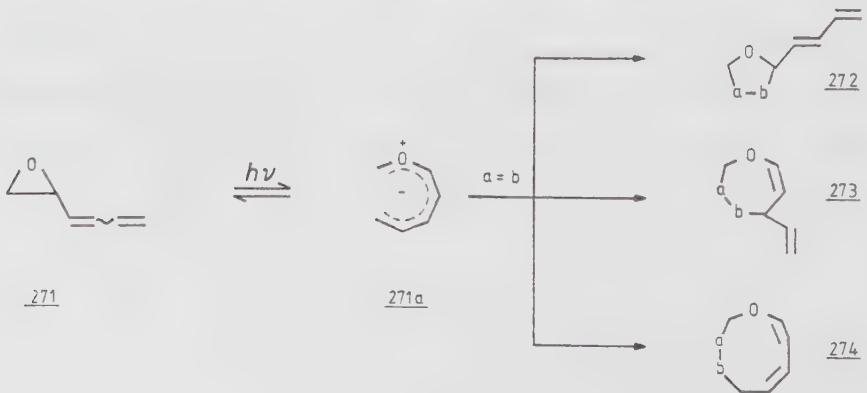
16.1. Einführung

An Hand von Abfangreaktionen konnte gezeigt werden, daß die C/C-Bindungen geeigneter substituierter Oxirane nach photochemischer Anregung disrotatorisch geöffnet werden. So bilden die Stilbenoxide 15 und 16 stereospezifisch die Cycloadditionsprodukte 270 und 269 ³⁷⁾:



Allerdings finden nicht alle Abfangexperimente photochemisch gebildeter Zwischenstufen mit einer solch hohen Stereospezifität statt ¹⁹⁵⁾ (vgl. auch Seite 153).

Für uns erschien außerdem die Frage von Bedeutung, ob die bei den photochemischen Isomerisierungen entstehenden Zwischenstufen nur als 1,3-Dipole zu Fünfringen (271a→272) oder auch als 1,5-Dipole zu siebengliedrigen Heterocyclen (271a→273) oder sogar als 1,7-Dipole zu Neunringen des Typs 274 umgesetzt werden können.



Im folgenden werden Experimente photochemischer Abfangreaktionen an Ylide der Oxirane 52e und 53e beschrieben.

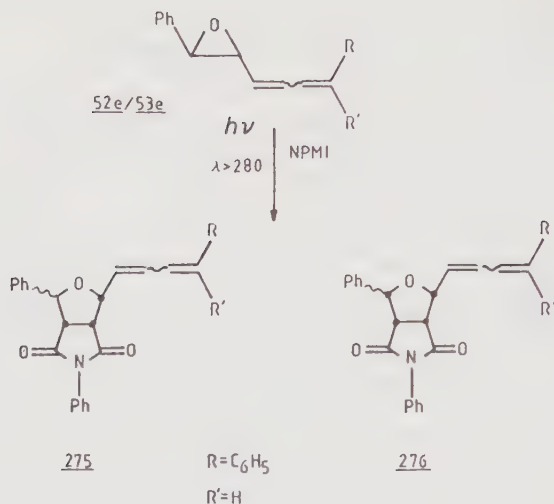
16.2. Cycloadditionsexperimente an das Oxiran 53e

450 ml einer etherischen Lösung aus 1.8×10^{-3} mol 53e und 11.6×10^{-3} mol NPPI werden bei einer Temperatur von -20° 3.5 Stunden mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 280$ nm bestrahlt. Man trennt anschließend das Photolysegemisch chromatographisch auf. Danach werden drei Fraktionen isoliert: Die erste Fraktion enthält vier Produkte (275a-d), die zweite Fraktion drei Produkte (276a-c) und die dritte Fraktion in sehr geringer Menge (1.5%) eine Verbindung, die, wie sich später zeigte, ebenfalls in der zweiten Fraktion enthalten ist (276b). Es gelingt nicht die Fraktionen weiter aufzutrennen und die Produkte einzeln zu charakterisieren.

Die Zusammensetzung der Fraktionen (Gesamtausbeute der Cycloadditionsprodukte ca. 40%) ist in Tabelle 18 auf Seite 184 wiedergegeben.

Wird das Oxiran 52e unter den gleichen Bedingungen wie 53e in Gegenwart von NPPI bestrahlt, so werden die gleichen Verbindungen wie bei 53e isoliert.

An Hand der ^1H -NMR-Spektren werden diesen Verbindungen (275a-d) und (276a-c) die Strukturen von Cycloadditionsprodukten (Tetrahydrofuranen) zugeschrieben.



Diskussion der ^1H -NMR-Spektren der Tetrahydrofurane

Die bei diesen Experimenten isolierten Tetrahydrofurane 275 und 276 werden gemeinsam mit den schon früher dargestellten Verbindungen 277-279 ($R=R' = COOCH_3$) und 280 ($R=R' = CN$) ⁶⁰⁾ besprochen. Da jeweils drei- bzw. vier Cycloaddukte als nicht weiter trennbare Isomere in einer Fraktion isoliert werden, ist es nicht möglich, eine vollständige Zuordnung der Signale zu treffen. Die charakteristischen Absorptionsbereiche und Aufspaltungsmuster der Tetrahydrofuran-Protonen erlauben jedoch, auf die Anzahl der isomeren Addukte sowie auf deren wahrscheinliche Konfiguration rückzuschließen.

Die chemischen Verschiebungen aller Addukte (275 - 280) weisen (soweit bestimmbar) keine großen Differenzen untereinander auf (siehe Tabelle 18 Seite 179). Mögliche Anisotropieeffekte des Phenyl- bzw. N-Phenylmaleinimid-Ringes auf cis-ständige Protonen machen sich nur wenig bemerkbar.

¹H-NMR-Daten der Tetrahydrofurane (CDCl₃)

Tabelle 18

Verb.	δ-Werte									
	2-H	3-H	4-H	5-H	4'-H	3'-H	2'-H	1'-H	Ph	OCH ₃
<u>279</u> c)	5.40	3.96	3.96	4.99	6.81	5.95	7.47		7.3	3.92
<u>280</u> c)	5.46	4.00	4.11	5.15	7.28	7.06	8.12		7.3	
<u>276b</u> b)	5.22	3.70	3.60	4.72	6.20	7.11	6.37	5.56	7.5-7.1	
<u>276a</u> b)	5.25-	3.7-	3.6-	4.75	6.12			6.72	7.8-	
<u>276c</u> b)	5.2	3.6	3.5	5.31	5.78			6.72	7.3	
<u>277</u> a)	5.62	4.03	3.94	5.00	6.60	6.82	7.3	7.4	7.3	3.78
<u>272a</u> b)				4.93	6.02			6.5		
<u>275b</u>	5.8-	4.0-	3.8-	4.92	5.97			6.5	7.7-	
<u>275c</u>				6.35	5.70					
<u>275d</u>	5.6	3.8	3.6	5.54					7.2	
<u>278</u> a)	5.52	3.91	3.83	5.37	6.68	6.8	7.0		7.4	3.76
										3.74

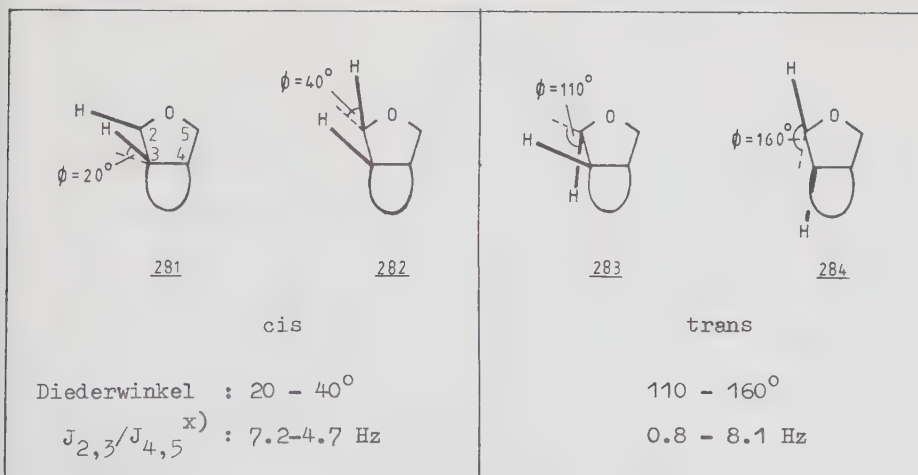
a) 180 MHz b) 250 MHz c) 360 MHz

Kopplungskonstanten der Tetrahydrofurane

Verb.	J _{2,3}	J _{3,4}	J _{4,5}	J _{5,4'}	J _{4',3'}	J _{3',2'}	J _{2',1'}	J _{5,3'}
<u>279</u>	6.5	5.5	5.5	5.4	15.3	11.4		
<u>280</u>	7.5	7.8	6.4	4.3	15.0	11.3		1.8
<u>276b</u>	7.8	7.8	7.0	7.0	15.0	11.1	11.1	0.7
<u>276a</u>	7.0	5.0	6.5	6.5		10.0	15.5	
<u>276c</u>	8.0	6.0	6.0	7.5		11.0	16	
<u>277</u>	1.7	7.5	7.5	5.5	15.2	11.3		
<u>275a</u>	1.8	8.0	8.0	6.5		10.5	15	
<u>275b</u>	1.8	8.0	7.5	6.5		11.0	11	
<u>275c</u>	1.8	8.0	8.0	9.5		11.0	15	
<u>275d</u>	1.8	8.0	8.0					
<u>278</u>	7.9	7.9	0.9	4.3				

Kopplungskonstanten in substituierten Tetrahydrofuranen (sie sind in den meisten Fällen bei diesen Verbindungen nicht zur Konfigurationsbestimmung geeignet) wurden in mehreren Arbeitskreisen bestimmt ^{10,112)}, doch ein direkter Vergleich der recht flexiblen Tetrahydrofurane mit den hier beschriebenen bicyclischen Systemen kann nicht gezogen werden, da die konformative Beweglichkeit durch die Überbrückung eingeschränkt ist. Laut Dreiding-Modell liegen die bicyclischen Tetrahydrofurane in zwei Vorzugskonformationen vor, zwischen denen ein rascher Austausch wahrscheinlich ist.

Betrachtet man die fraglichen Dieder-Winkel bei unterschiedlichen Ringkonformationen, so erkennt man, daß bei cis-Konfiguration (281 und 282) Winkel von 20 - 40° möglich sind ($J=7.2-4.7$ Hz).



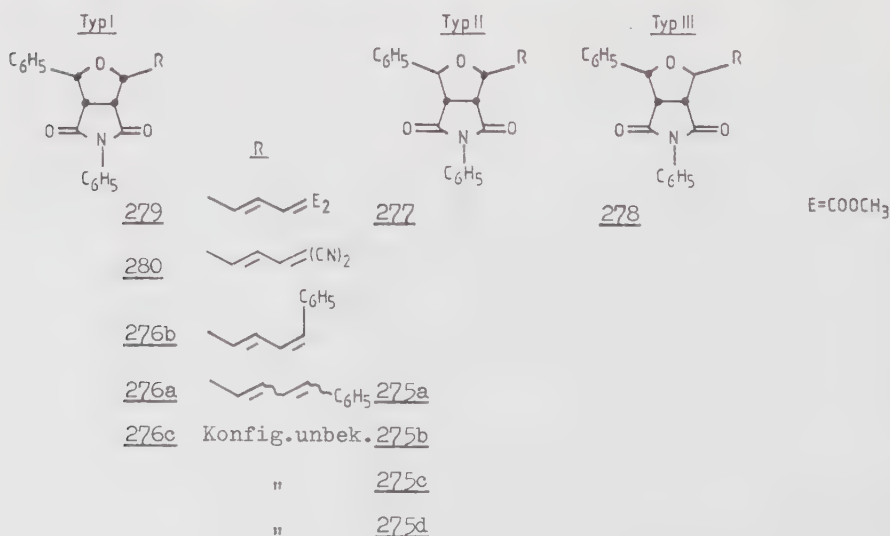
x) Berechnet nach der Karplus-Gleichung:

$$J = 8.5 \times \cos^2 \phi - 0.28 \quad (\phi = 0-90^\circ)$$

$$J = 9.5 \times \cos^2 \phi - 0.28 \quad (\phi = 90-180^\circ)$$

Bei trans-Anordnung jedoch werden Winkel zwischen 110 und 160° beobachtet. Die in diesen Grenzen berechneten Werte der vicinalen Kopplungskonstanten lassen Größen von $0.8 - 8.1$ Hz zu. Nur bei trans-Anordnung sind also kleine Kopplungen möglich!

Vergleicht man die Größen der Kopplungskonstanten in den Isomeren 274 - 279, so findet man stets relativ enge Bereiche: In der Verbindung 279 beträgt $J_{2,3} = 6.5$ Hz und in 277 1.7 Hz. Alle weiteren vicinalen Kopplungen der Ringprotonen weisen Werte zwischen 5.5 und 8.0 Hz auf. Da die Variationsbreite der Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ in den Addukten 275a-d und 276a-c ebenfalls nicht sehr groß ist (sie beträgt für 275a-d 1.8 Hz und für 276a-c $7.5-8.0$ Hz) und mit der in den Addukten 277 - 279 übereinstimmt, nehmen wir eine gewisse Gesetzmäßigkeit bei den cis- und trans-Addukten an. Da außerdem kleine Werte nur bei vicinaler trans-Konfiguration möglich sind (Seite 181), wird den erst genannten Verbindungen (275a-d und 277) trans-Konfiguration der vicinalen Protonen 2-H und 3-H zugeordnet (Typ II) und den zuletzt genannten Verbindungen (276a-c, 279 und 280) eine all-cis-Anordnung der Ringprotonen (Typ I).



Das Resultat dieser Überlegungen läßt sich ebenfalls auf die Strukturbestimmung des Adduktes 278 anwenden (infolge $J_{4,5}=0.9$ Hz wird den vicinalen Protonen 4-H und 5-H trans-Konfiguration zugesprochen - Typ III -).

Von den Addukten 275a-d und 276a-c ist nur für die rein isolierte Verbindung 276b eine vollständige Analyse möglich. An Hand des ^1H -NMR-Spektrums wird 276b eine all-cis-Anordnung am Tetrahydrofuran-ring und eine 1'(Z),3'(E)-Konfiguration des Butadienylrestes zugeordnet. In allen anderen Fällen ist nur die Konfiguration der Ringzentren bestimmbar. Allerdings ist gerade diese Information für die mechanistische Diskussion von besonderer Bedeutung (s.u.).

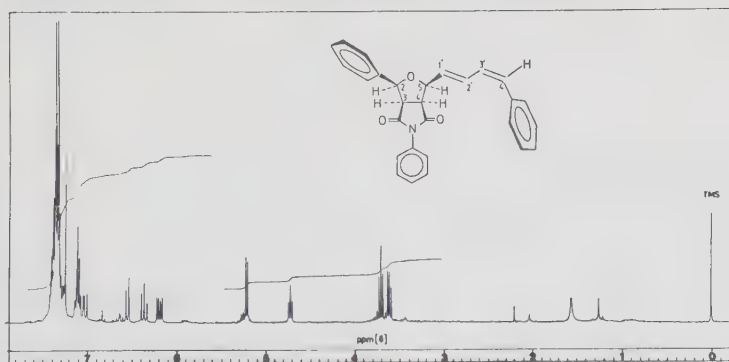


Abb. 72 ^1H -NMR-Spektrum von 276b (250 MHz, CDCl_3)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 18 Seite 179.

In früheren Versuchen mit dem Diester 52b hatten wir gefunden, daß die Stereospezifität der photochemisch induzierten Cycloaddition temperaturabhängig ist. Zur weiteren Überprüfung dieses Befundes haben wir mit 52e und 53e entsprechende Experimente bei $+80^{\circ}$, 0° , -20° , -40° und -60° durchgeführt. Wir stellten dabei fest, daß in der Tat auch hier der Anteil der cis-substituierten Tetrahydrofurane 276 mit abnehmender Reaktionstemperatur zugunsten der Verbindungen 275 abnimmt. Die Gesamtausbeute bleibt dabei konstant.

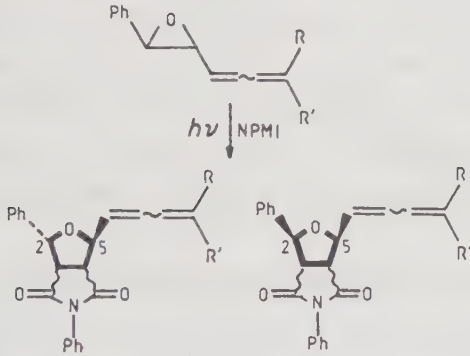
Tabelle 19 Zusammensetzung der Fraktionen bei der photochemischen Cycloadditionsreaktion von NPMI an die Oxirane 52e und 53e bei unterschiedlichen Temperaturen

Oxiran <u>53e</u> (200 mg):					
Verb.	$+80^{\circ x)$	0°	-20°	-40°	-60°
<u>275a-d</u>	20mg (6%)	60mg (18%)	80mg (24%)	90mg (27%)	140mg (41%)
<u>276a-c</u>	40mg (12%)	70mg (21%)	50mg (15%)	40mg (12%)	10mg (3%)
<u>276b</u>	5mg	5mg	5mg (1.5%)	5mg	5mg
Σ :	65mg	135mg	135mg	135mg	155mg

Oxiran <u>52e</u> (200 mg):					
<u>275a-d</u>	40mg (12%)	70mg (21%)	80mg (24%)	90mg (27%)	130mg (39%)
<u>276a-c</u>	40mg (12%)	60mg (18%)	50mg (15%)	50mg (15%)	20mg (6%)
<u>276b</u>	5mg	5mg	5mg (1.5%)	5mg	5mg
Σ :	85mg	135mg	135mg	145mg	155mg

x) In einem unabhängigen Experiment konnte gezeigt werden, daß diese Addukte nach 3.5 stündigem Erwärmen in siedendem Benzol zu etwa 50 - 60% zerstört worden waren.

In der graphischen Darstellung ist der relative Anteil der am Tetrahydrofuranring konfigurationsgleichen Cycloaddukte 275/276 bzw. 277+278/279 gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen ²¹⁵⁾.

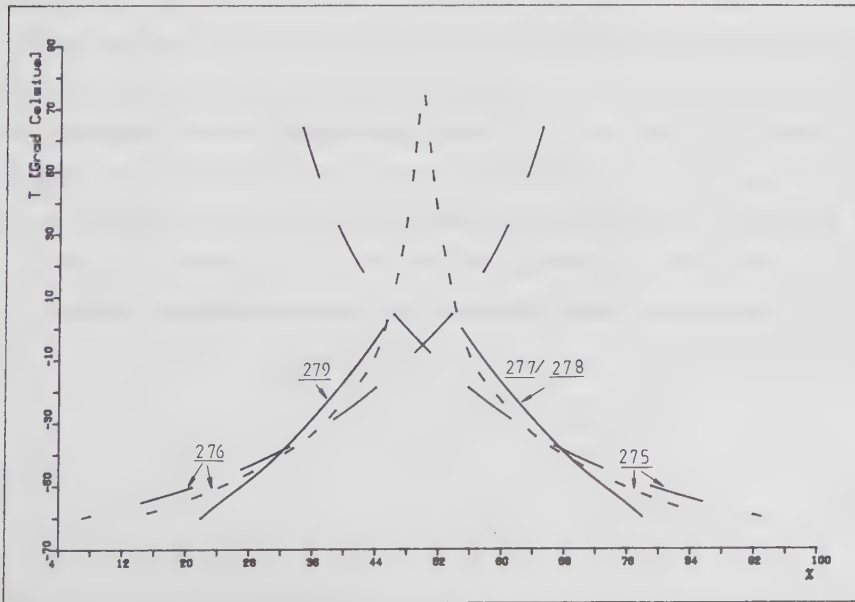


bel. Oxiran	2,5-trans-Addukte ^{a)}	2,5-cis-Addukte ^{b)}	R	R'	
<u>52b</u>	<u>277/278</u>	<u>279</u>	COOCH ₃	COOCH ₃	— — — —
<u>52e</u>	<u>275</u>	<u>276</u>	Ph	H	— — — —
<u>53e</u>	<u>275</u>	<u>276</u>	Ph	H	- - - - -

a) Imid-Ring cis oder trans zum Phenylring

b) Imidring cis zum Phenylring

GRAPHIK 2



17. Diskussion der photochemischen Reaktionen von Butadienyloxiranen

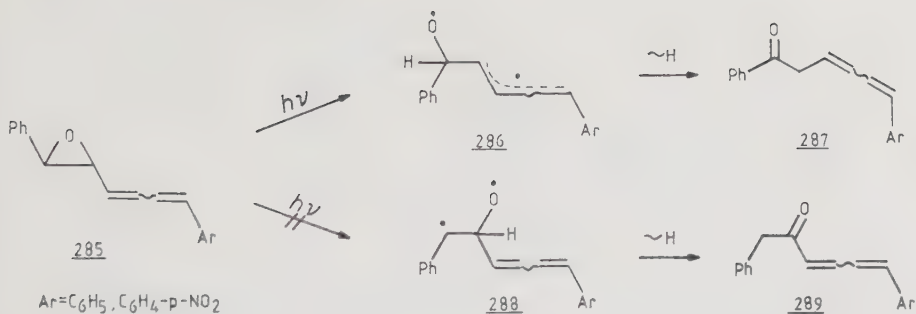
Die Photolyseexperimente mit den Butadienyloxiranen verliefen insofern wenig befriedigend, als die Ausbeuten an monomeren Reaktionsprodukten zumeist nur mäßig oder sogar sehr schlecht sind. Dieser Umstand erschwert natürlich die bewertende Diskussion der verschiedenen Umwandlungen ganz erheblich, da in den meisten Fällen über die Bildungsweise des höhermolekularen Materials keine Informationen vorliegen.

Aus monomolekularen Reaktionen hervorgehende Produkte lassen sich einteilen in drei Gruppen:

1. Butadienyloxirane mit unterschiedlicher Konfiguration des Dien-Teils.
2. Ketone.
3. Dihydrofurane.

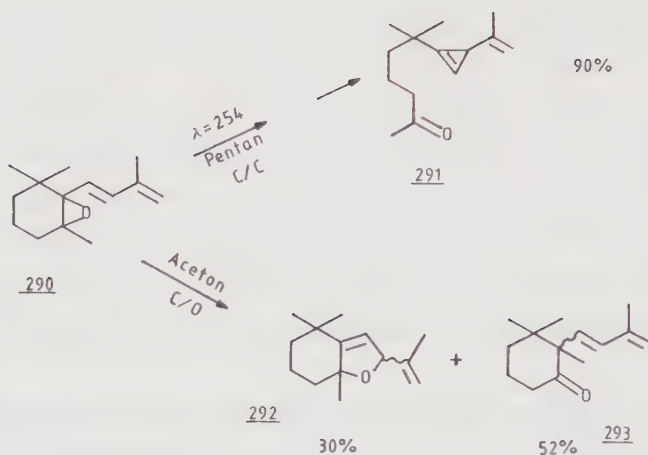
Die unter (1.) aufgeführte Bildung von Doppelbindungsisomeren ist eine der Fundamentalreaktionen in der Photochemie und bedarf keiner weiteren Erörterung ²¹⁷⁾.

Die Umwandlungen zu Ketonen und Dihydrofuranen unterscheiden sich insofern gravierend, als im ersten Fall die C/O-Bindung und im zweiten Fall die C/C-Bindung des Oxiranringes gespalten werden muß. Es ist plausibel, daß von den beiden möglichen regioisomeren Ketonen 287 und 289 immer nur dasjenige entsteht, das aus einer Spaltung der höher konjugierten C/O-Bindung resultiert. Eine derartige Selektivität ist auch an anderen Oxiranen sehr häufig beobachtet worden ^{218,219)}.

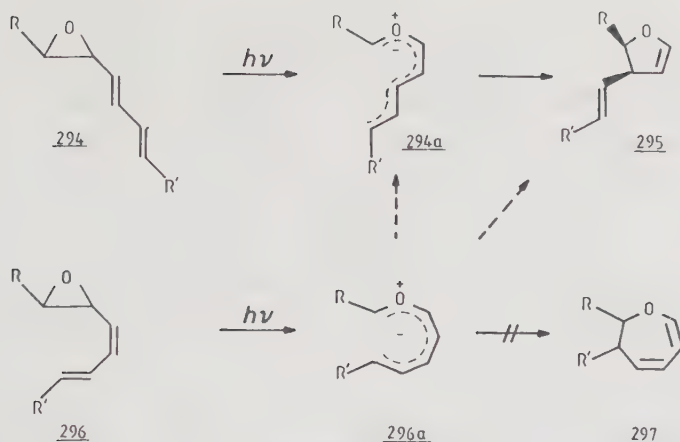


Ebenfalls in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen ²⁰²⁾ ist der Befund, daß die Umwandlung zu den Ketonen bevorzugt unter Bedingungen erfolgt, die eine Triplettensensibilisierung ermöglichen. Daß hierbei neben Aceton (E_T ca. 335 kJ/mol) auch Benzol als Sensibilisator fungieren kann (E_T ca. 357 kJ/mol), zeigte sich bei der Belichtung des o-Phenyl-styrolloxides 191: Während die Bestrahlung in Benzol praktisch quantitativ das Keton 267 liefert, isoliert man nach der Photolyse in Ether nur das C/C-Spaltungsprodukt o-Phenyl-benzaldehyd 188 (jeweils mit Licht der Wellenlänge 253.7 Å).

Die Bildung von 2,3-Dihydrofuranen einleitende C/C-Oxiran-Spaltung ist andererseits sehr wahrscheinlich eine Singulettreaktion. Ein derartiger Spinkorrelationseffekt ²¹⁸⁾ wurde u.a. von JEGER et al. bei Untersuchungen der Photochemie von Iononepoxyden beobachtet: Während z.B. nach der Belichtung von 290 in Aceton nur Produkte einer Oxiran-C/O-Spaltung (292 und 293) gefunden werden, isoliert man nach photochemischer Reaktion in Pentan auch Verbindungen wie 291, die nach einer C/C-Öffnung des Dreiringes entstanden sind ²¹⁸⁾.



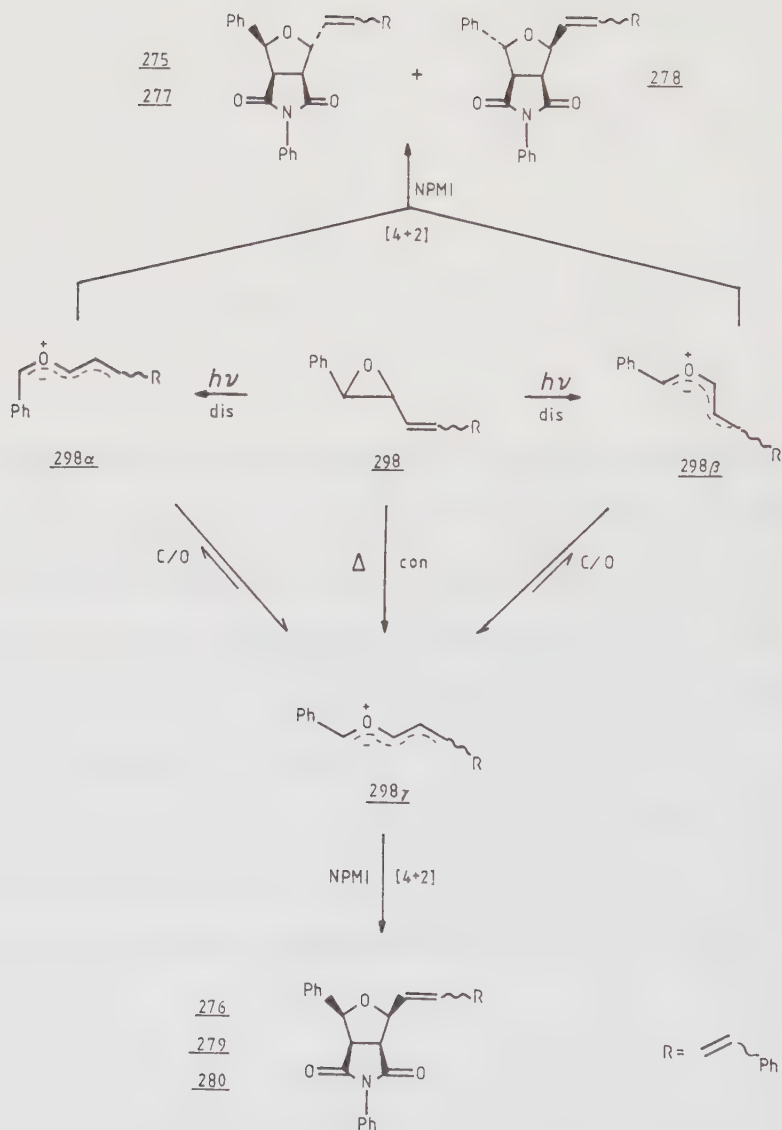
Da die Ausbeuten an Vinyl-dihydrofuranen bei der Belichtung der Epoxytriene sehr klein sind (0 - 12%) und mithin unbekannte Folgereaktionen das experimentelle Ergebnis verfälschen können, ist es wenig sinnvoll, eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsweges zu versuchen. Es ist lediglich festzustellen, daß unabhängig von der Konfiguration des Dien-Teils im Ausgangsprodukt stets nur die cis-Isomeren der Dihydrofurane nachweisbar sind und daß die Bildung von Dihydrooxepinen offensichtlich nicht eintritt (obwohl zumindest die 3(Z)-Butadienyloxirane direkt in die für eine 1,7-Cyclisierung günstigen Oxa-heptatrienyl-Dipole mit syn-Konfiguration übergehen könnten). Der letztere Befund ist wahrscheinlich auf eine zu hohe Cyclisierungsbarriere zurückzuführen.



Daß bei elektronischer Anregung der Epoxytriene die disrotatorische Ringöffnung wirklich die Primärreaktion ist, geht aus den Ergebnissen der Cycloadditionsversuche hervor (vgl. Schema 14): Ähnlich wie im Falle des Diesters 52b entstehen bei der photoinduzierten Umsetzung von 52e/53e mit NPMI Tetrahydrofuran-Derivate mit cis- und mit trans-Konfiguration der Substituenten an C-2 und C-5. Die Tatsache, daß neben den über die Ylide 298a und/oder 298b gebildeten trans-Isomeren 275/277/278 auch Produkte mit cis-Anordnung (276/279/280) auftreten (dieser Produkttyp wird erwartungsgemäß als einziger bei der thermischen Reaktion des Epoxytrien-diester 52b beobachtet ⁶⁰), ist auf eine konkurrierende C/O-Rotation in den sterisch ungünstigen exo/endo-Yliden 298a/298b zu den gestreckten exo/exo-Dipolen 298y zurückzuführen ^{x)}.

^{x)} Die bevorzugte syn-Addition des cyclischen Dipolarophils steht im Einklang mit Resultaten an ähnlichen Systemen und läßt sich auf sekundäre Orbitaleffekte zurückführen ^{221,222}).

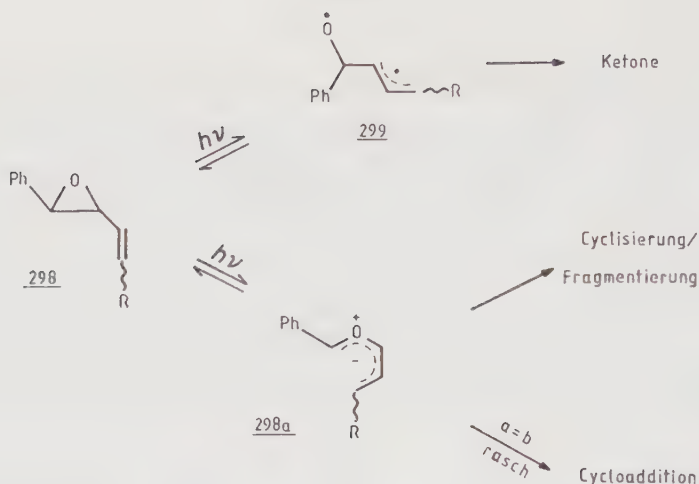
Schema 14



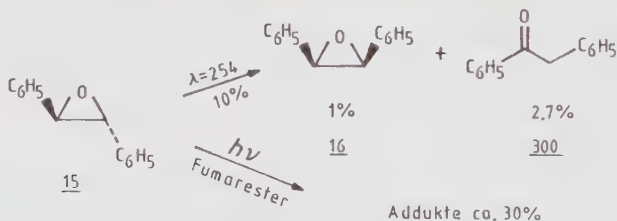
Diese Annahme wird gestützt durch die Temperaturabhängigkeit der Isomerenverteilung: Mit sinkender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil der "richtigen" trans-Addukte 275/277/278 in signifikanter Weise zu (vgl. Seite 184). Dieser Befund ist plausibel damit zu erklären, daß der Temperatureffekt sich sehr viel stärker auswirkt auf den Prozeß der Bindungsrotation als auf den der Cycloaddition ($\Delta S_{\text{Rot}}^{\ddagger} \gg \Delta S_{\text{Cycload}}^{\ddagger}$; $\Delta \Delta S^{\ddagger}$ ca. 30 e.u. ^{17,32}); d.h. bei tieferer Temperatur ist $\Delta G^{\ddagger}$ für die Cycloaddition relativ kleiner als für die Bindungsrotation.

Anzumerken ist, daß die photochemisch gebildeten Zwischenstufen 298 α , 298 β und 298 γ ausschließlich als 1,3-Dipole, nicht aber als 1,5- oder 1,7-Dipole mit den Dipolarophilen reagieren (unter Bildung von sieben- bzw. neungliedrigen Heterocyclen (vgl. Seite 176)). Dies mag auf die günstigen stereoelektronischen Voraussetzungen für die 1,3-dipolare Addition zurückzuführen sein. Die einer [6+2]-Cycloaddition entsprechende Reaktion (271a $\rightarrow$ 273) dürfte aus Gründen der Orbitalsymmetrie eine besonders hohe Aktivierungsenergie erfordern (220).

Bemerkenswert ist, daß bei den photochemischen Abfangversuchen keine Produkte einer C/O-Spaltung (also z.B. Ketone) auftreten und die Ausbeute an Cycloaddukten bedeutend höher ist, als die an definierten Isomerisierungsprodukten bei der Belichtung (40% gegenüber 4%) in Abwesenheit von Dipolarophilen. Die photochemisch gebildeten 1,3-dipolaren Zwischenstufen reagieren offenbar schnell mit den Dipolarophilen zu den Tetrahydrofuranen, während Isomerisierungsreaktionen ebenso wie die Fragmentierung langsame Prozesse sind.



Analog dazu fand LEE bei der photochemischen Reaktion von trans-Stilbenoxid 15, daß bei einem Umsatz von 10% cis-Stilbenoxid 16 in nur 1% Ausbeute gebildet wird, während das Keton 300 in 2.7% Ausbeute entsteht ³⁷⁾:



Erfolgt jedoch die Belichtung von 15 in Gegenwart von Fumarester, so werden ausschließlich die entsprechenden Addukte in 30% Ausbeute isoliert (vgl. auch Seite 176).

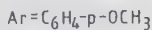
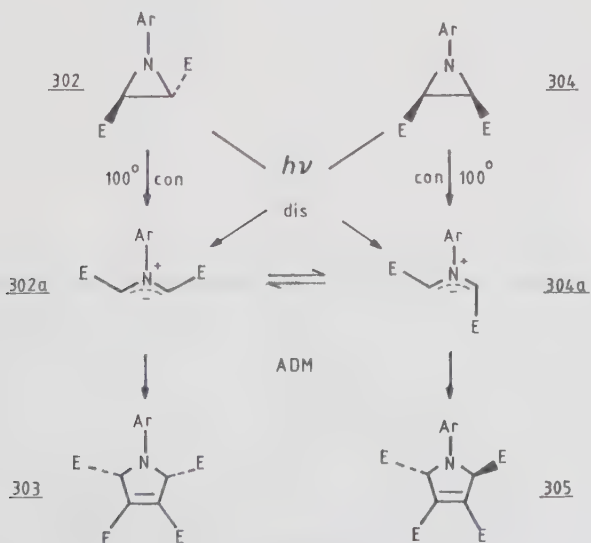
Im Gegensatz zu Ergebnissen der direkten Belichtung von 52e/53e in Gegenwart von NPMI werden bei triplett-sensibilisierter Anregung keine Cycloaddukte gebildet, sondern man isoliert lediglich das Keton 255e. Dieser Befund stützt die Hypothese, daß die C/C-Spaltung von Oxiranringen nur aus dem angeregten Singulettzustand erfolgt.

18. Untersuchungen mit dem Butadienylaziridin 301

18.1. Einführung

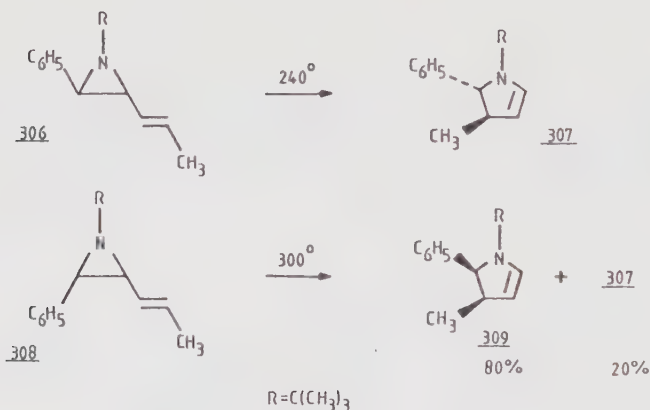
Aziridine sind im allgemeinen thermisch instabiler als Oxirane. In vielen Arbeiten wurden grundlegende Ergebnisse zur thermischen Stabilität der C/C-Bindung dieser Heterocyclopropane erhalten ^{10,31,39,223-226}). Von HUISGEN und Mitarbeitern ¹⁰⁾ sowie auch von anderen Arbeitsgruppen ⁵¹⁾ wurde gefunden, daß die Öffnung der C/C-Bindung in geeignet substituierten Aziridinen als elektrocyclischer 4e-Prozeß zu beschreiben ist. Z.B. erfolgt bei den trans- und cis-Aziridindicarbonsäureestern 302 und 304 (siehe Schema 15) bei 100° konrotatorische Ringöffnung. Dabei geht aus dem trans-Ester das exo/exo-Ylid 302a hervor, welches von ADM unter Bildung des 3-Pyrrolins 303 abgefangen wird.

Schema 15

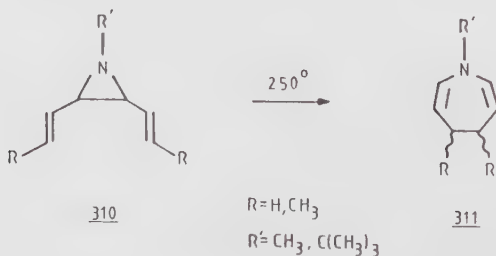


Lichtinduziert erfolgt die Aziridinöffnung unter Disrotation zu dem exo/endo-Ylid 304a, das auch bei der thermischen Öffnung des cis-Aziridins 304 entsteht.

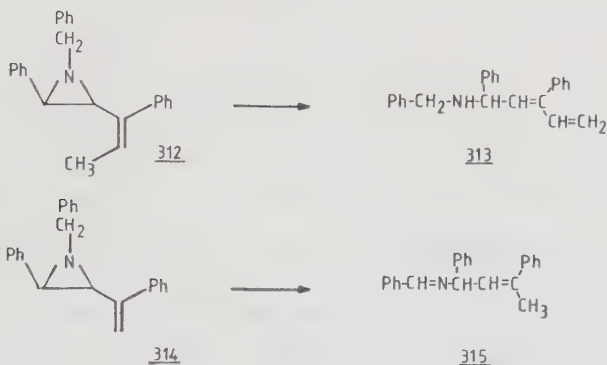
Isomerisierungen von Vinylaziridinen zu 2-Pyrrolinen waren Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Arbeitskreise ^{51,52,227-229}). Während die Ringerweiterungsreaktion der Vinylaziridine 306 und 308 über dipolare Zwischenstufen verlaufen,



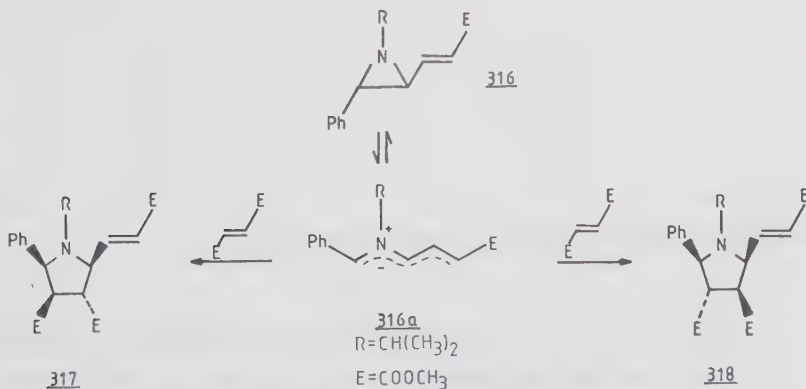
geht das Divinylaziridin 310 die COPE-Umlagerung zum Dihydroazepin 311 ein ⁵¹):



Als Nebenreaktion bei Einsatz von N-benzyl-substituierten Derivaten finden H-Wanderungen unter C/N-Spaltung des Dreiringes statt ⁵²⁾:



Abfangreaktionen dipolarer Zwischenstufen von Vinylaziridinen wurden bis jetzt nur mit der Verbindung 316 erhalten ¹¹²⁾:

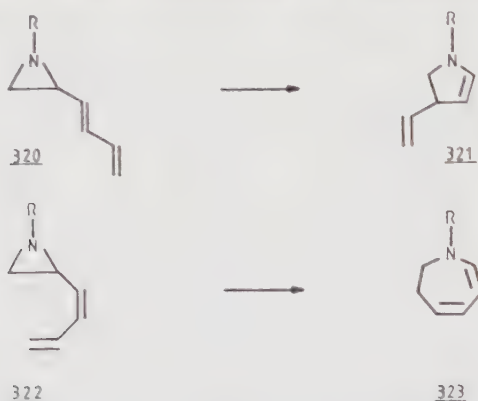


Hierbei wird eine hohe Stereospezifität der Pyrrolidinbildung beobachtet.

Isomerisierungen von Butadienylaziridinen sind bis jetzt nur an einem cyclischen System durchgeführt worden. Dabei wurde gefunden, daß die Umwandlung 320→319 schon bei 25° stattfindet ¹³⁶⁾:



Mit der zu den Butadienylloxiranan 52 und 53 analogen Ringerweiterungsreaktion von Butadienylaziridinen wäre ein einfacher Zugang zu Vinylpyrrolinen (320→321) und insbesondere zu Dihydroazepinen (322→323) gegeben.

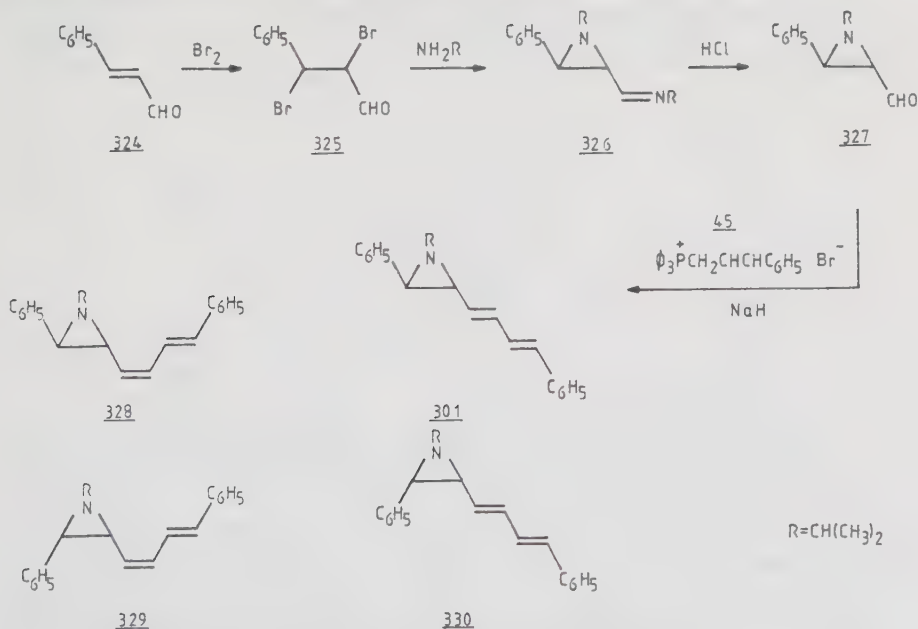


18.2. Darstellung des Butadienylaziridins 301:

Zur Herstellung von Aziridinen sind eine ganze Reihe Verfahren bekannt ²³⁰⁾. Allgemeine Anwendung hat z.B. die 1,3-Cyclisierung der durch nukleophile Öffnung von Oxiranan zugänglichen Aminoalkohole mit Triphenylphosphin ²³¹⁾ oder Triphenylphosphandibromid ²³²⁾ gefunden. Eine weitere Möglichkeit ist die Umsetzung von Olefinen mit Carboxynitrenen ²³³⁾ oder die Reaktion von α,β -Dibromiden mit primären Aminen ²³⁴⁾.

Die Synthese des Butadienylaziridins 301 erfolgte entsprechend der von VESSIERE und Mitarbeitern beschriebenen Darstellung von Vinylaziridinen über Wittig-Olefinierung von α -Aziridinaldehyden ²²⁴⁾.

Zu diesem Zweck wird frisch destillierter Zimtaldehyd mit einem Mol-äquivalent Brom in Methylenchlorid bei 0° umgesetzt und das entstandene Dibromid (325) anschließend mit einem Überschuß an Isopropylamin und Triethylamin zu dem Aziridinimin 326 cyclisiert. Nach vorsichtiger Hydrolyse wird der Aziridinaldehyd 327 freigesetzt und sofort mit dem Phosphoniumsalz 45 zum Butadienylaziridin umgesetzt.



Da das Aziridinimin wahrscheinlich als Diastereomerenpaar vorliegt ²²⁴⁾, werden nach der Wittig-Reaktion insgesamt vier Verbindungen erwartet (301/328-330). Aus einem Ether/Petrolether-Gemisch wird nach mehrmaligem Umkristallisieren jedoch nur das Butadienylaziridin 301 rein isoliert.

Die Verbindung ist hydrolyseempfindlich und thermolabil, bei einer Temperatur von -20° unter Feuchtigkeitsausschluß jedoch einige Zeit haltbar. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge kann nicht eindeutig geschlossen werden, ob noch andere Isomere von 301 gebildet worden sind.

Die Zuordnung der Struktur von 301 wurde vor allem an Hand des ^1H -NMR-Spektrums durchgeführt. Die Absorption der Aziridinprotonen 5-H und 6-H ($\delta=2.68/2.62$) liegen ebenso wie die Größe der Kopplungskonstanten $J_{5,6}=2.8$ Hz im erwarteten Bereich ⁹⁹⁾. Die Butadienylprotonen 1-H - 4-H weisen ähnliche chemische Verschiebungen wie im vergleichbaren Butadienyloxiran 52e auf.

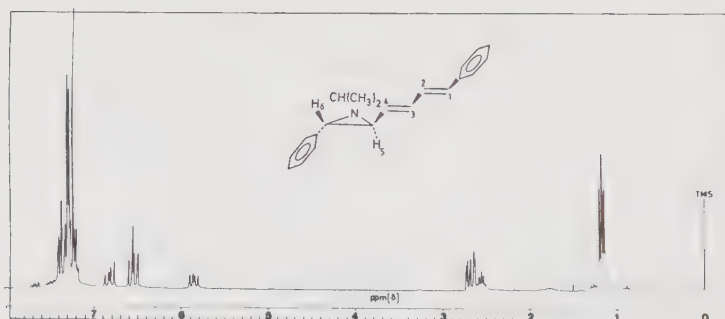


Abb. 73 ^1H -NMR-Spektrum von 301 (250 MHz)

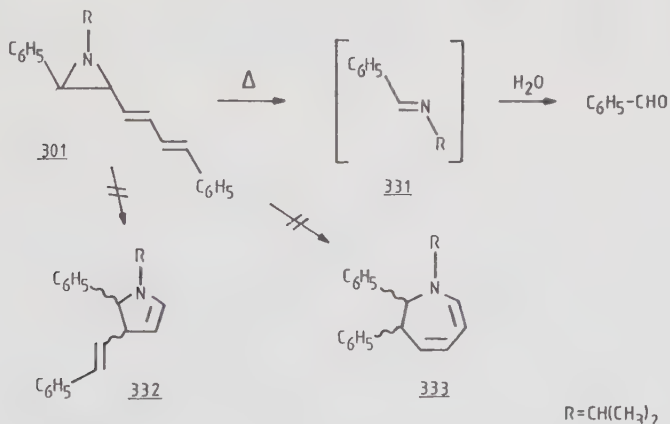
^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=7.55-7.1$ (Ar-H, 10H, m), 6.77 (2-H, dd, $J_{2,3}=10.5$ Hz), 6.50 (3-H, dd, $J_{3,4}=15.0$ Hz), 6.47 (1-H, d, $J_{1,2}=15.5$ Hz), 5.81 (4-H, dd, $J_{4,5}=9.5$ Hz), 2.68 (5-H, dd, $J_{5,6}=2.8$ Hz), 2.62 (6-H, d), 2.52 (CHR_2 , sept, $J=6.5$ Hz), 1.19 (CH_3 , d), 1.15 (CH_3 , d).

Die beiden Methylgruppen der Isopropylgruppe sind diastereotop und weisen daher - allerdings nur geringfügig - unterschiedliche chemische Verschiebungen auf ($\Delta\delta=0.04$ ppm).

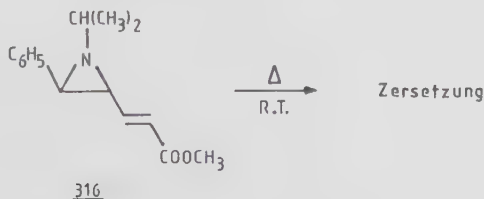
18.2. Thermische- und photochemische Experimente mit dem
Butadienylaziridin 301

Thermolyse von 301:

Das Aziridin 301 erwies sich im Gegensatz zu dem Oxa-analogen 52e als thermisch äußerst labil. Schon beim Stehenlassen in reinem Benzol bei Raumtemperatur findet innerhalb einer Woche vollständige Zersetzung statt. Kurzzeitpyrolysen des Aziridins bei 270° , 350° und 420° ergeben dasselbe Resultat. Als einziges definiertes Produkt wird in geringen Mengen Benzaldehydimin 331 gebildet, welches bei der Aufarbeitung zum Benzaldehyd hydrolysiert ^{52,x)}.



x) Ähnliche Resultate wurden auch von BURCHARDT bei der Thermolyse des Vinylaziridins 316 erhalten ¹¹²⁾:

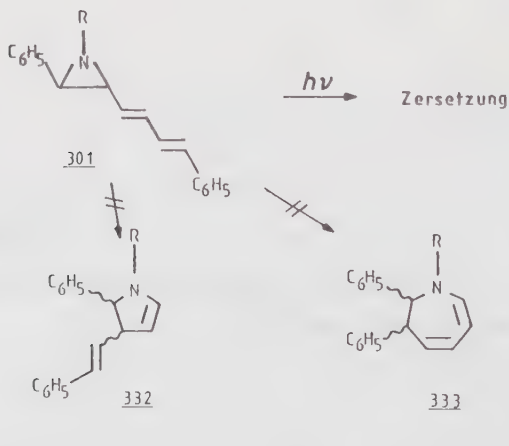


Ebenfalls negativ verliefen die Versuche, durch Abfangreaktion mit Fumarester oder NPMI die Bildung dipolarer Zwischensrufen nachzuweisen.

Photolyse von 301

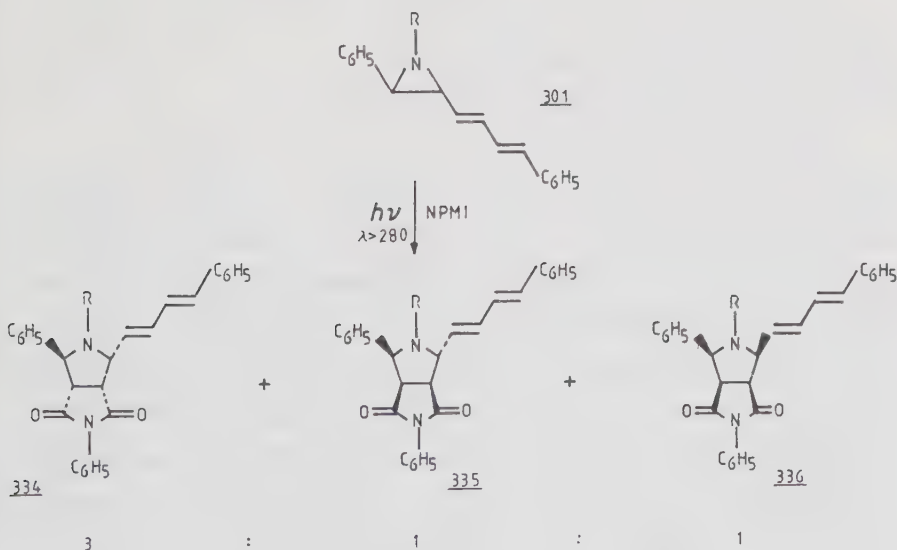
Aziridine zeichnen sich allgemein durch eine große Vielfalt photochemischer Reaktionen aus ²³⁵⁾.

Nach Belichtung einer 0.5×10^{-3} molaren Lösung des Aziridins ($\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$) in Ether mit Licht eines Hg-Niederdruckbrenners oder eines Hg-Hochdruckbrenners (Q-81, Pyrexfilter) wird - ähnlich wie bei den thermischen Versuchen - nach chromatographischer Aufarbeitung in geringen Spuren Benzaldehyd als einziges definiertes Produkt nachgewiesen. Hinweise für die Bildung von 332 oder 333 wurden nicht gefunden.



Belichtung des Butadienylaziridins 301 in Gegenwart von NPMI

Zu diesem Zweck werden 0.52 mmol des Aziridins in 450 ml Ether mit einem siebenfachen Überschuß an NPMI versetzt und die Reaktionslösung auf -20° abgekühlt. Nach zweistündiger Belichtung mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Q-81, Pyrexfilter) ist ^1H -NMR-spektroskopisch keine Ausgangssubstanz mehr nachweisbar. In 50% Ausbeute werden nach Chromatographie drei Produkte im Verhältnis ca. 3:1:1 isoliert, bei denen es sich in der Tat um 1:1-Cycloaddukte handelt, und denen wir vorläufig die Strukturen 334 - 336 zugewiesen haben.



Die Strukturzuordnung der Pyrrolidine 334 - 336 wurde an Hand der ^1H -NMR-Spektren durchgeführt, wobei eine vollständige Analyse nur für das rein isolierte Hauptprodukt 334 möglich ist.

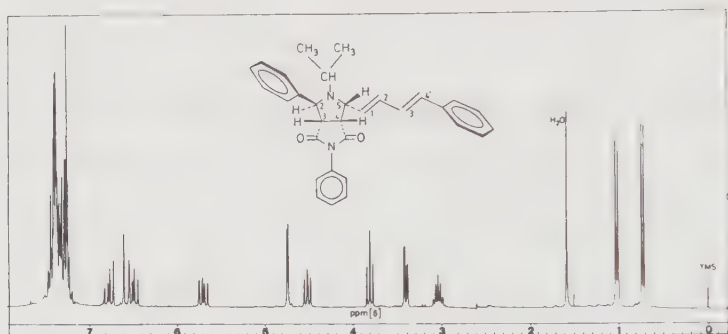


Abb.74 ^1H -NMR-Spektrum von 334 (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 20 auf Seite 203.

Ähnliche chemische Verschiebungen der Signale und Größen der vicinalen Kopplungskonstanten weisen in 334 - 336 auf vergleichbare geometrische Verhältnisse wie bei den Tetrahydrofuranen 275 - 280 hin. Das bedeutet, daß Kopplungskonstanten der Größenordnung 1-3 Hz die trans-Anordnung der Substituenten dokumentieren und Kopplungskonstanten $J=6-9$ Hz die cis-Position dieser Protonen belegen (vgl. Seite 181). In der Tat können an Hand des ^1H -NMR-Spektrums des Adduktes 334 cis- und trans-Positionen der Protonen 2-H - 5-H ermittelt werden. Es wird eine Kopplungskonstante $J_{2,3}=2.9$ Hz gefunden; $J_{3,4}$ und $J_{4,5}$ betragen 8.5 Hz. Damit ist die trans-Anordnung von 2-H/3-H und die cis-Anordnung von 3-H/4-H bzw. 4-H/5-H bestimmt (siehe Tabelle 20 auf Seite 203).

Die Strukturen der beiden anderen, nur im Gemisch isolierten Verbindungen, können nur teilweise an Hand der ^1H -NMR-Spektren zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten der vicinalen Protonen 2-H, 3-H und 4-H weisen für 335 große Werte auf ($J_{2,3}=7.9$ Hz, $J_{3,4}=9.4$ Hz), während $J_{4,5}=2.2$ Hz beträgt. Man kann deshalb dieser Verbindung eine trans-Anordnung der Substituenten an den Ringpositionen C-2 und C-5 zuordnen. Gleiche Argumente lassen sich als Hinweise für eine all-cis-Anordnung der Substituenten im Pyrrolidin 336 werten.

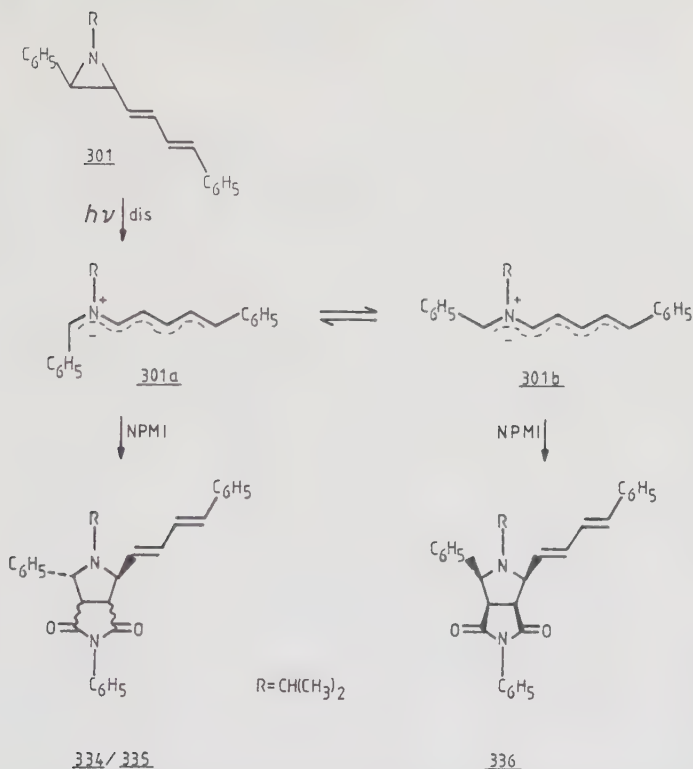
Nur schwer vereinbar mit den Strukturen 335 und 336 sind jedoch die chemischen Verschiebungen der Ringprotonen 2-H ($\delta=3.15$) und 4-H ($\delta=4.6-4.7$) (335) bzw. 5-H ($\delta=3.67$) (336), die im Vergleich zu 334 um bis zu 1.54 ppm differieren. Eine befriedigende Deutung dieser Abweichungen kann an Hand von Substituenteneffekten nicht gegeben werden.

18.3. Diskussion der Ergebnisse mit dem Butadienylaziridin 301

Während thermische und photochemische Isomerisierungsversuche von 301 nur zur raschen Zersetzung des Ausgangsproduktes führten und auch thermische Abfangreaktionen ohne Erfolg blieben, konnten bei den Belichtungsexperimenten in Gegenwart von NPMI die erwarteten Cycloaddukte isoliert werden.

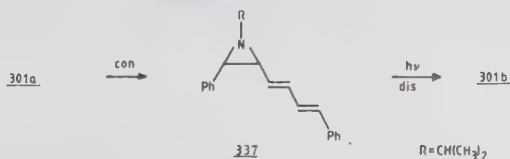
Nach Schema 15 (Seite 205) ist für die Bildung der Addukte 334 - 336 eine Reaktionssequenz plausibel, bei der im ersten Reaktionsschritt der Heterocyclopropanring disrotatorisch zum 2-Aza-heptatrienyl-Dipol 301a geöffnet wird. Addition an diese Zwischenstufe führt zu den Addukten 334 und 335.

Schema 15



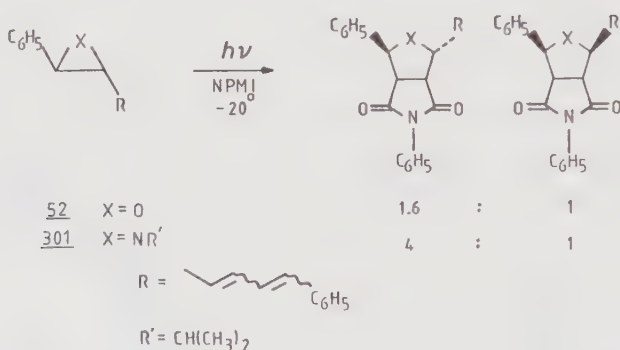
Daneben findet in geringem Umfang geometrische Isomerisierung des exo/endo-Dipols **301a** zu dem exo/exo-Ylid **301b** statt, welches schließlich zu dem in C-2/C-5 - Position cis-konfigurierten Cycloaddukt **336** führt ^{x)}.

^{x)} Die Bildung des exo/exo-Ylides **301b** ist auch denkbar, wenn man eine konrotatorische Recyclisierung des exo/endo-Dipols **301a** zum cis-Aziridin **337** annimmt und dieses lichtinduziert unter Disrotation zum Ylid **301b** geöffnet wird. Diese Reaktion ist jedoch wenig wahrscheinlich, da es keinen Hinweis für **337** gibt.



Das Verhältnis der Produkte mit "richtiger" Stereochemie (334 + 335) zu denen mit "falscher" Anordnung von Phenyl- und Butadienylrest (336) beträgt somit 4:1.

Warum ist die Stereospezifität der Cycloadditionsreaktion von NPMI an das Aziridin 301 größer als bei der Reaktion des Oxirans 52e bei gleicher Temperatur?

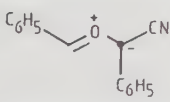
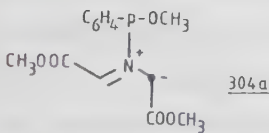


Wie aus den experimentell und rechnerisch ermittelten Werten hervorgeht (Tabelle 21), liegen die Aktivierungsenergien für die C/N-Rotation signifikant höher als die für die Drehung um C/O-Bindungen in den entsprechenden Yliden ($\Delta\Delta G^\ddagger$ ca. 60 kJ/mol^{x)}; d.h. im Einklang mit unseren Ergebnissen ist die konfigurative Stabilität der N-Ylide größer als die der O-Ylide.

x)

Bei N-Isoisopropyl-azomethinylliden sollte die exo/endo- gegenüber der exo/exo-Form des Dipols außerdem wegen des sterischen Einflusses des N-Substituenten weniger benachteiligt sein ²³⁶⁾.

Tabelle 21 Vergleich der experimentell und rechnerisch
ermittelten Rotationsbarrieren von Azomethin-
und Carbonylyliden

	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)	Lit.
 <u>3a</u>	59	127
 <u>17b</u>	34 - 55	6
 <u>6a</u>	122	127
 <u>304a</u>	84 - 109	6

Wegen der thermischen Labilität des Butadienylaziridins 301 konnten Photocycloadditionsexperimente nur bis 15° durchgeführt werden; bei dieser Temperatur wird keine Änderung der Produktzusammensetzung festgestellt.

Photochemisch geht das Butadienylaziridin nur die auch für einfache Aziridine typische Ringöffnungsreaktion zu Azomethin-Yliden ein.

III. Zusammenfassung

(siehe auch Tafel 1-4)

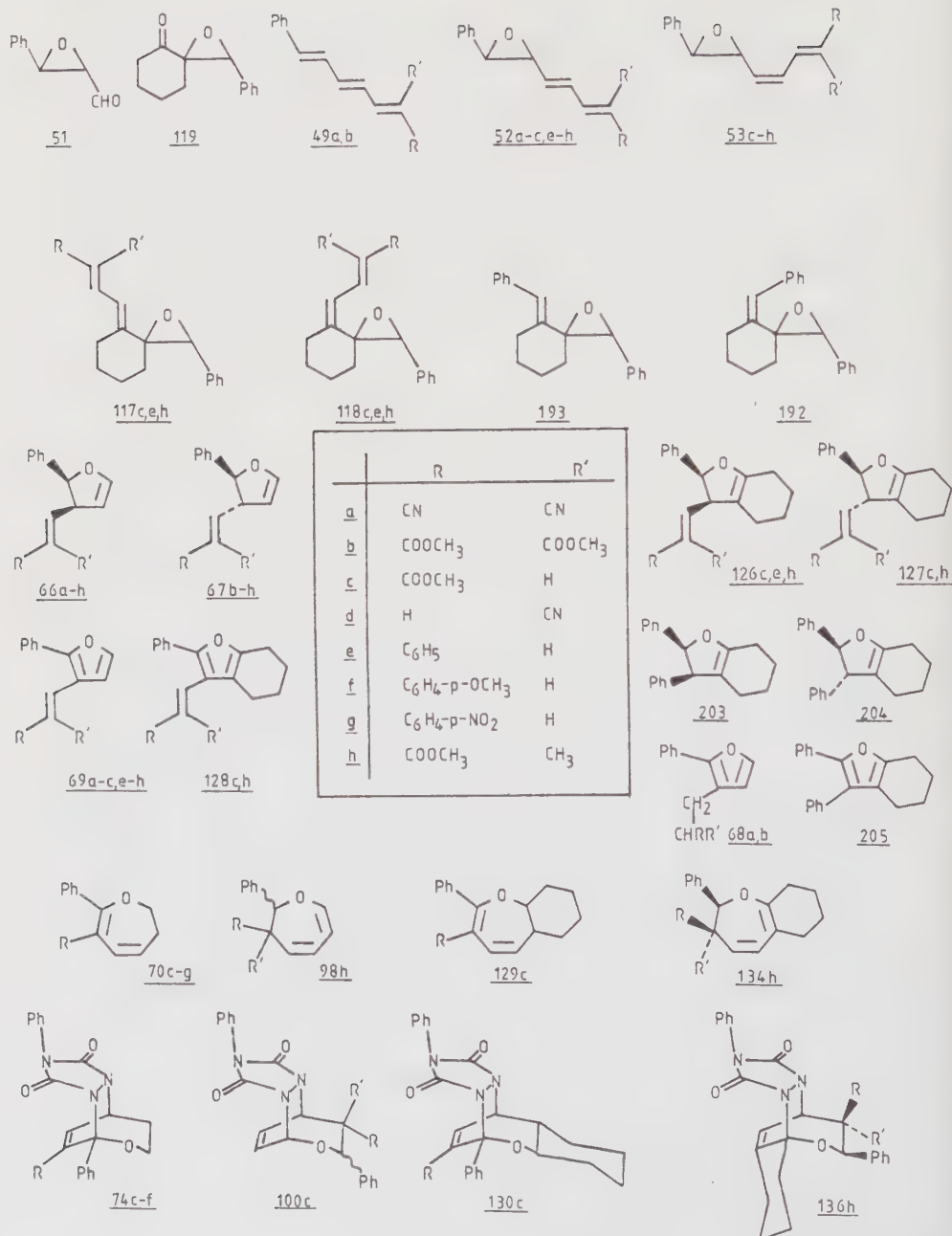
1. Die 3(E)- und 3(Z)-Butadienyloxirane 52c,e-h und 53c-h werden durch Wittig-Olefinierung von α -Epoxyzimtaldehyd 51 dargestellt und durch fraktionierte Kristallisation isomerenrein abgetrennt.
2. Beim Erhitzen auf 160-200° wandeln sich die 3(E)-Butadienyloxirane 52a-c,e-h stereospezifisch zu den cis-Dihydrofuranen 66a-c,e-h um. Unter den gleichen Bedingungen bilden die 3(Z)-konfigurierten Epoxytriene 53c-h jeweils ein Dreikomponentengemisch, das neben den Fünfringprodukten 66 und 67 noch zusätzlich die Dihydrooxepine 70c-g und 98 enthält.
3. Zur Struktursicherung werden die Dihydrofurane mit Chloranil zu den 3-Vinyl-furanen 69a-c,e-h, die Dihydrooxepine mit N-Phenyl-triazolindion zu den Diels-Alder-Addukten 74c-f und 100h umgesetzt.
4. Als Mechanismus der Ringerweiterungsreaktionen wird eine mehrstufige Reaktionssequenz über 2-Oxa-heptatrienyl-Dipole vorgeschlagen, welche unter Beteiligung von 6 Elektronen zu Dihydrofuranen oder von 8 Elektronen zu Dihydrooxepinen elektrocyclisieren. Für die Bildung der Dihydrooxepine wird außerdem ein konzertierter Reaktionsverlauf unter suprafacialer [1,5]-C-Verschiebung diskutiert.
5. Als Vertreter geometrisch fixierter Butadienyloxirane werden die Spirooxirane 117c,e,h bzw. 118c,e,h durch Wittig-Reaktion des Epoxyketons 119 mit dem Phosphoniumsalz 45 bzw. durch Wittig-Horner-Reaktion mit den Phosphonaten 120 und 121 dargestellt.

6. Die ^1H -NMR-Spektren der Butadienyloxirane werden auch im Hinblick auf den Anisotropieeffekt des Oxiranringes ausführlich diskutiert.
7. Bei Temperaturen von 200° isomerisieren die (E)-Butadienyl-spirooxirane 117c,e,h wiederum stereospezifisch zu den cis-Dihydrofuranen 126c,e,h, während die (Z)-isomeren Epoxyde 118c,h in hohen Ausbeuten als Hauptprodukte die Siebenringisomeren 129c und 134h sowie in geringem Anteil die Fünfringe 126c,h und 127c,h bilden.
8. Zur Bestätigung der Strukturen erfolgt Oxidation der Dihydrofurane mit Chloranil zu den Furanen 128c,h bzw. Umsetzung der Dihydrooxepine mit N-Phenyltriazolindion zu den Diels-Alder-Addukten 130c und 136h.
9. Die Stereochemie der Ringschlußzentren in dem Dihydrooxepin 134h konnte an Hand einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden. Damit ergibt sich zumindest für die Ringerweiterung des Butadienyl-spirooxirans 118h, daß der 8e-Cyclisierung der Dipol-Vorstufe (anders als bei den 6e-Cyclisierungen) keine C/O-Rotation vorgelagert ist.
10. Zu weiteren Experimenten mit fixierten Butadienyloxiranen werden die (o-vinyl)-Styroloxide 158 und 159 und die Styryloxirane 189-192 synthetisiert, bei denen C=C - Bindungen des Butadienylrestes Teile eines aromatischen Ringes sind.
Die Oxirane 159 und 189-191 werden über eine Glycidester-Reaktion, die Verbindungen 158 und 160 durch Epoxidierung der Diene 154 und 157 mit meta-Chlorperoxybenzoesäure synthetisiert.
11. Bei einer Temperatur von 210° lagert sich das Oxiran 159 in Isooctan zum Dihydro-benzoxepin 163 um. Ein Reaktionsverlauf über dipolare Zwischenstufen wird diskutiert.

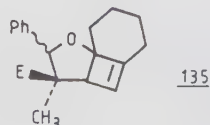
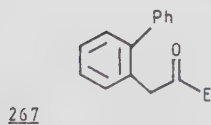
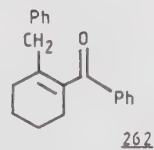
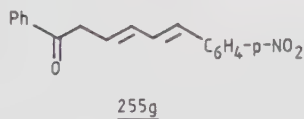
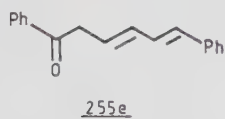
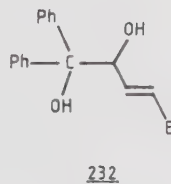
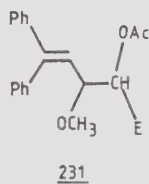
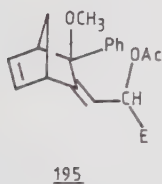
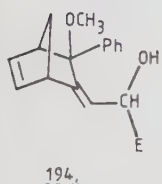
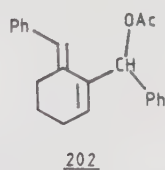
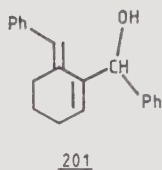
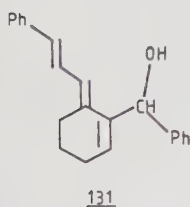
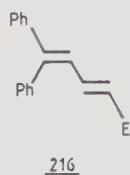
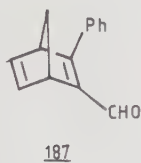
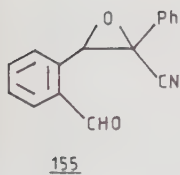
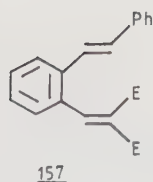
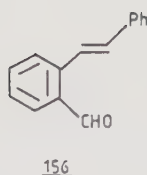
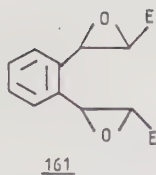
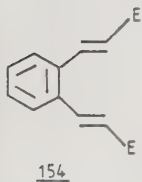
12. Bei der Kurzzeitpyrolyse der Oxirane 158 und 189 - 192 findet ebenfalls ausschließlich 1,7-Cyclisierung der intermediären Dipole zu den Dihydro-benzoxepinen 162 und 197 - 200 statt. Je nach Substitution am Heteroring werden hierfür Temperaturen zwischen 350° und 440° benötigt.
13. Nach Belichtung der Butadienyloxirane 52e,g und 53e,g in Ether wird ein Gemisch aus den cis-Dihydrofuranen 66e,g und den Ketonen 255e,g isoliert, die aus einer primären C/C- bzw. C/O-Spaltung des Oxiranringes resultieren. Bei der aceton-sensibilisierten Reaktion werden ausschließlich die Ketone 255e,g gebildet.
14. Für die einleitende Oxiran-C/C-Öffnung wird eine Singulett-Reaktion diskutiert; im Gegensatz dazu verläuft die C/O-Spaltung unter triplett-sensibilisierten Bedingungen. Ein derartiger Spinkorrelationseffekt ist im Einklang mit Literaturbeispielen.
15. Bei der Belichtung von 52e und 53e in Gegenwart eines Dipolarophils (N-Phenylmaleinimid) werden Cycloadditionsprodukte (275e und 276e) an 1,3-dipolare Zwischenstufen gebildet. Die Stereoselektivität dieser Reaktion ist temperaturabhängig.
16. Für die photochemischen Ringerweiterungsreaktionen der Oxirane 52e,g und 53e,g wird ein Mechanismus über 1,3-dipolare Zwischenstufen diskutiert. Die Bildung dieser Dipole erfolgt im Gegensatz zur thermischen Reaktion unter Disrotation der Oxiran-C/C-Bindung. Der Nachweis dieses Ringöffnungsmodus gelingt durch Abfangreaktion der primär gebildeten Ylide.

17. Mit Hilfe der Wittig-Reaktion wird das N-Isopropyl-butadienyl-aziridin 301 synthetisiert. Thermische sowie photochemische Isomerisierungsversuche führen nicht zu den gewünschten Ringerweiterungsprodukten.
18. Die Belichtung des Aziridins 301 in Gegenwart von N-Phenylmaleinimid liefert Pyrrolidine 334 - 336, die wahrscheinlich Abfangprodukte von photochemisch gebildeten Azomethinylid-Zwischenstufen sind.

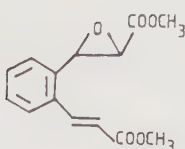
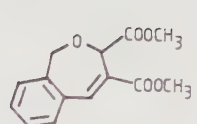
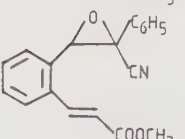
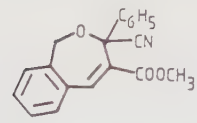
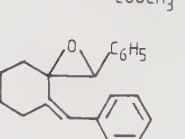
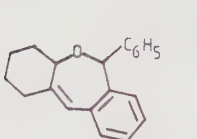
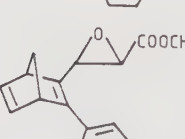
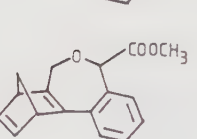
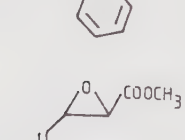
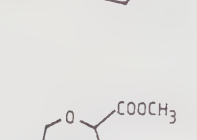
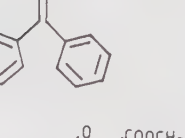
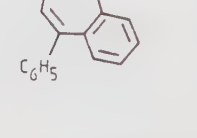
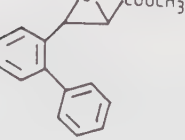
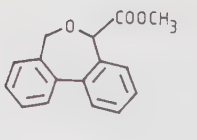
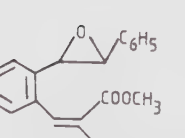
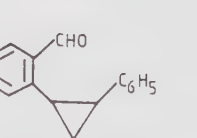
Tafel 1



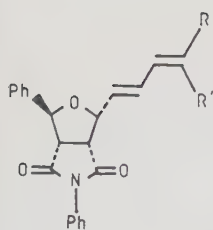
Tafel 2



Tafel 3

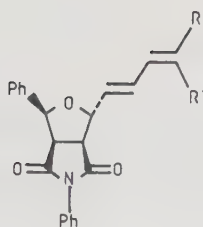
<u>158</u>			<u>162</u>
<u>159</u>			<u>163</u>
<u>192</u>			<u>200</u>
<u>190</u>			<u>198</u>
<u>189</u>			<u>197</u>
<u>191</u>			<u>199</u>
<u>160</u>			<u>178</u>
<u>217</u>			<u>220</u>

Tafel 4

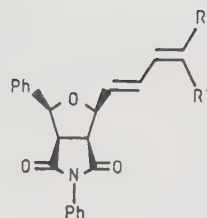


275e

277b



278b

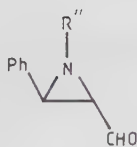


276e

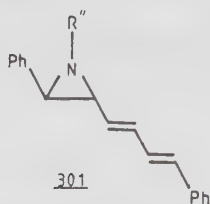
279b

280a

	R	R'
<u>a</u>	CN	CN
<u>b</u>	COOCH ₃	COOCH ₃
<u>e</u>	C ₆ H ₅	H
	H	C ₆ H ₅

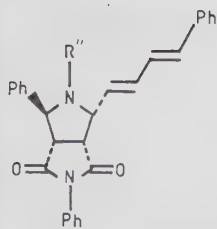


327

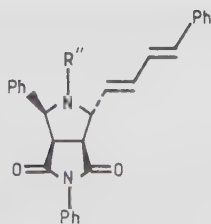


301

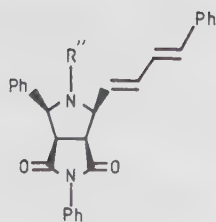
R''=CH(CH₃)₂



334



335



336

IV. Experimenteller Teil

Folgende Geräte werden benutzt:

1) Kernresonanz-Spektren

^1H -NMR-Spektren:	60 MHz: Varian A-60, A-60 D
	90 MHz: Varian EM 390
	180 MHz: Bruker HX 180
	250 MHz: Bruker WM 250
	270 MHz: Bruker WM 270
	360 MHz: Bruker HX 360
^{13}C -NMR-Spektren:	62.8 MHz: Bruker WM 250
	90.5 MHz: Bruker HX 360

Alle δ -Werte sind auf Tetramethylsilan als interner Standard bezogen

Herrn Prof. Dr. H. Fritz von der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, und

Herrn Dr. D. Hunkler bin ich für die Aufnahme und Diskussion von

^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn F. Reinbold möchte ich für die Aufnahme zahlreicher ^1H -NMR-Spektren danken.

2) UV-Spektren

Spektrometer Zeiss DMR 21, Zeiss RPQ 20H/C

3) IR-Spektren

Perkin Elmer PE 125, Perkin Elmer 457 Infracord

Frl. K. Menz und Frl. P. Faller danke ich für die Aufnahme der Spektren

4) Massenspektren

Atlas CH-4, Varian MAT SW 1-B

Herrn Dr. J. Wörth danke ich für die Aufnahme der Spektren

5) Schmelzpunkte

Apparat Tottoli (Fa. Büchi) und Monoscop IV (Fa. Bock)
- die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert -

6) Tauchlampen für Photolysen

Hg-Hochdruckbrenner Hanau Q-81 (80 W)

Hg-Niederdruckbrenner Hanau NK 6/12 (6 W)

7) Chromatographie

Säulenchromatographie:

Kieselgel Woelm 0.05-0.20 mm

Kieselgel Machery+Nagel 0.063-0.2 mm

Aluminiumoxid Woelm 200 (neutral)

präparative Schichtchromatographie (DC):

Kieselgel Merck 60 PF₂₅₄

Kieselgel Machery+Nagel P/UV₂₅₄

8) Die Elementaranalysen werden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg ausgeführt; Frau H. Bähr danke ich für ihre Sorgfalt.

9) Für die Thermolysen in Lösung werden zugeschmolzene Glasrohre der Längen 15-30 cm mit einem Durchmesser von 2.5 cm verwendet (je nach Lösungsmittelmenge).

10) Die Oxirane werden in Isooctan als Lösungsmittel erwärmt. Dieses wurde vor der Verwendung 2 Stunden über Natrium unter Rückfluß gehalten und anschließend unter Normaldruck destilliert.

11) Kurzzeitthermolysen: Die Thermolysen werden in einem über Drahtwicklung elektrisch beheizbaren Glasrohr (30x2 cm) durchgeführt, das mit Raschig-Ringen gefüllt ist. Die etwa $2-3 \times 10^{-2}$ molaren benzolischen Lösungen der Oxirane werden mit 15 Tropfen pro Minute und einem Stickstoffstrom von 120 Blasen pro Minute in das Rohr getropft. Die Kontaktzeit beträgt ca. 15 Sekunden. Das Thermolysat wird in einer Eis-Kochsalz-Mischung gestellten Kühlfalle aufgefangen. Die Temperatur des Glasrohres wird über zwei geeichte Regeltrafos mit einer Genauigkeit von $\pm 5^{\circ}$ eingestellt.

12) Sämtliche Wittig-Olefinierungen und Glycidester-Reaktionen werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Herrn G. Fehrenbach danke ich für die photographischen Arbeiten.

5,6-Epoxy-6-phenyl-hexa-1(E),3(Z)-dien-1-carbonsäure-methylester (53c)

Das Gemisch aus 22.0 g (50 mmol) aus Triphenylphosphin und γ -Bromcrotonsäure-methylester hergestellte Phosphoniumsalz 43 ¹⁴⁷⁾ und 1.32 g (55 mmol) NaH in 200 ml wasserfreiem Benzol wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 7.4 g (50 mmol) β -Phenylglycidaldehyd 51 ⁸³⁾ versetzt. Nach einer weiteren Stunde erfolgt Zugabe von 200 ml Petrolether und je 100 ml Wasser und Methanol. Man trennt die organische Phase ab, trocknet sie über MgSO_4 und destilliert danach das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von höhermolekularem Material (Al_2O_3 , 30 x 5 cm, Cyclohexan:Ether=1:1) nimmt man das Rohgemisch in Methanol auf. Bei -20° scheiden sich 650 mg 52c als farblose Kristalle ab. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in warmen Petrolether/Ether gelöst und anschließend bei -20° gehalten. Nach 24 h werden weitere 110 mg 52c kristallin isoliert. 52c erweist sich identisch mit der von G. KÖNIG synthetisierten Verbindung ⁹²⁾.

Säulenchromatographie des Mutterlaugenrückstandes (Al_2O_3 , 30 x 3 cm, Cyclohexan:Ether=1:1) liefert ca. 550 mg eines Gemisches, das laut ¹H-NMR-Spektrum zu ca. 90% aus 53c besteht. Eine weitgehende Reinigung dieses Isomeren gelang weder durch wiederholte Chromatographie noch durch Kristallisation.

Ausbeute: 52c: 760 mg (33%)

53c: 500 mg (22%)

¹H-NMR-Spektrum von 53c siehe Seite 20

5,6-Epoxy-6(E)-phenyl-hexa-1(Z),3(Z)-dien-1-carbonitril (53d)

Das Gemisch aus 20.35 g (50 mmol) 1-Cyan-prop-1-en-triphenylphosphonium-bromid (44) und 1.20 g (50 mmol) NaH in 300 ml wasserfreiem Benzol wird 12 h intensiv gerührt. Nach Zugabe von 7.40 g (50 mmol) Epoxyzimtaldehyd 51⁸³⁾, gelöst in 50 ml wasserfreiem Benzol, wird weitere 2 h gerührt. Man versetzt anschließend die Reaktionslösung mit 200 ml Petrolether und extrahiert viermal mit einem Gemisch aus je 100 ml Methanol und Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden säulenchromatographisch (Al_2O_3 , 50 x 6 cm, Cyclohexan:Ether=1:1) zunächst höher molekulare Produkte abgetrennt. Wiederholte Säulenchromatographie mit Cyclohexan als Eluierungsmittel liefert nach 70 h Eluierungsdauer 1.10 g (11%) 53d als einziges identifizierbares Produkt.

Schmp. 80°C (Ether)

¹H-NMR: siehe Seite 21

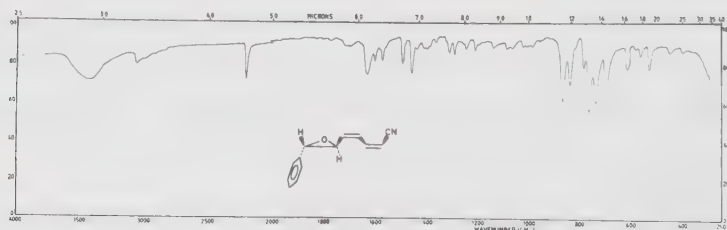


Abb. 75 IR-Spektrum von 53d

IR (KBr): 3060, 3000, 2210, 1630, 1600, 1570, 1495, 1460, 1310, 1290, 870, 840, 770, 740, 620, 530 cm^{-1} .

IR (KBr): $\nu_{\max}$ (cm^{-1}) = 287 (4400), 285 (2800, br).

$^1\text{H-NMR}$ ($^{\text{DMSO}}\text{d}_6$, 197.2) Ber. C 79.19 Ber. H 5.90 Ber. N 7.11

Gef. C 78.96 Gef. H 5.45 Gef. N 6.95

3,5-Epoxy-1,2-diphenyl-oxira-1(2),3(2 und 2)-dien (52e und 53e)

In 400 ml wasserfreiem Benzol werden 480 mg (20 mmol) Natriumhydrid und 3.16 g (20 mmol) Propaphoniumbromid 45, dargestellt aus Cinnamylbromid und Triphenylpropalin 87, 2 h bei 25° intensiv gerührt. Nach Zugabe von 2.96 g (20 mmol) Epoxyzimtaldehyd 51 ⁸³ entfärbt sich die Reaktionslösung augenblicklich. Nach 1 Minute werden 100 ml Methanol und 100 ml Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Lösung wird mit 400 ml Petrolether extrahiert und die Petroletherphase sechsmal mit je 100 ml Wasser und Methanol gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man in Äther auf. Bei -20° kristallisiert ein Gemisch der beiden Isomeren 52e und 53e aus. Auf Grund der unterschiedlichen Form der Kristalle (52e: runde Kristalle; 53e: lange Nadeln) lassen sich jeweils einige isomerenreine Kristalle gewinnen, die als Impfkristalle für eine weitere Trennung durch Kristallisation dienen.

Gesamtausbeute: 2.58 g (52%)

davon 1.10 g (43%) 3(E)-Oxiran 52e

und 1.48 g (57%) 3(Z)-Oxiran 53e

52e:

Schmp. 92°C (Ether)

$^1\text{H-NMR}$: siehe Seite 19

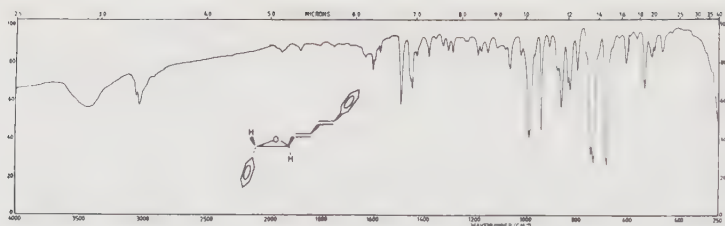


Abb. 76 IR-Spektrum von 52e

IR (KBr): 3025, 1600, 1490, 1445, 990, 940, 865, 830, 800, 750, 740, 610, 540 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 315 (19100, sh), 302 (32900, sh), 292 (35700), 284 (33600, sh), 237 (12900, sh), 229 (17300), 223 nm (16900).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.2) Ber.C 87.06 Ber.H 6.50
Gef.C 86.41 Gef.H 6.00

53e:

Schmp. 71°C (Ether)

^1H -NMR: siehe Seite 19

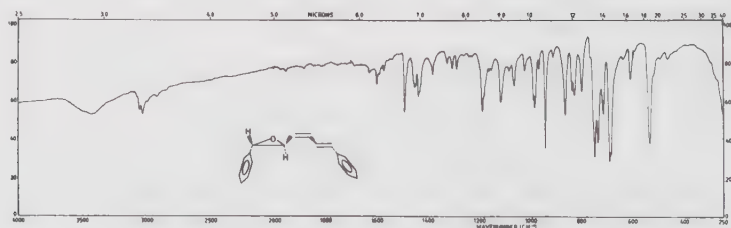


Abb. 77 IR-Spektrum von 53e

IR (KBr): 3025, 1600, 1480, 1450, 1440, 1180, 1120, 1060, 985, 940,
865, 830, 800, 750, 740, 730, 690, 610, 540 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 316 (16800, sh), 302 (31500, sh), 292 (34600),
283 (30600, sh), 238 (15400, sh), 229 (2200),
223 nm (21300, sh).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.3) Ber.C 87.06 Ber.H 6.50
Gef.C 87.10 Gef.H 6.32

5,6-Epoxy-1-(p-methoxy-phenyl)-6-phenyl-hexa-1(E),3(E und Z)-
dien (52f und 53f)

a₁) 3-(p-Methoxy-phenyl)-prop(2)en-al-1 (58)

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach einer modifizierten
Vorschrift von A. MUNTI 95).

Ein Reaktionsgemisch aus 60 g (0.41 mol) Anethol 57, 60 g (0.54 mol)
Selenoxid und 40 ml Wasser in 800 ml Dioxan wird 2 d in einem 90°
warmen Ölbad erwärmt. Die Lösung wird vom ausgeschiedenen Selen de-
kandiert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Nach Destil-
lation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne werden bei Sdp. 135°/
10⁻³ Torr 13.95 g (21%) (p-Methoxy)-zimtaldehyd 58 erhalten.

b₁) (p-Methoxy)-zimtalkohol 59

Zu einer Suspension aus 1.40 g (37 mmol) LiAlH_4 in 400 ml wasserfrei-
em Ether werden unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung 13.95 g
(0.11 mol) (p-Methoxy)-zimtaldehyd 58 in 100 ml wasserfreiem Ether
langsam zugetropft.

Nach 3 h wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und nach einer weiteren Stunde langsam das restliche LiAlH_4 mit Methanol zerstört. Anschließend erfolgt Zugabe von halbkonz. HCl bis die Reaktionslösung einen $\text{pH}=5$ aufweist. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wird die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase sechsmal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Der Alkohol 59 entspricht in sämtlichen physikalischen Daten der bekannten Verbindung.

Ausbeute: 11.30 g (80%)

Schmp. 72°C (Ether) (Lit. ⁹⁴⁾ 73°C)

a₂) (p-Methoxy)-zimtsäure-ethylester (56)

212 g (1 mol) Phosphonessigsäure-triethylester (55), dargestellt aus Chloressigsäure-ethylester und Phosphorigsäure-triethylester ¹⁴¹⁾, werden in eine Suspension aus 24 g (1 mol) Natriumhydrid in 1 l wasserfreiem Benzol unter Eiskühlung getropft. Anschließend erfolgt zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur und Zutropfen von 136 g (1 mol) (p-Methoxy)-benzaldehyd. Das Reaktionsgemisch wird weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 400 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird aus Ether umkristallisiert.

Ausbeute: 151.2 g (78.8%)

Schmp. 48°C (Ether) (Lit. ⁹³⁾)

b₂) (p-Methoxy)-zimtalkohol 59

In eine Eis-Kochsalz-gekühlte Suspension aus 10.0 g (62 mmol) LiAlH_4 in 500 ml wasserfreiem Ether werden unter intensivem Rühren 100 g (52 mmol) (p-Methoxy)-zimtsäure-ethylester (56) in 100 ml wasserfreiem Ether zugetropft. Nach 1 h wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und das restliche LiAlH_4 mit Methanol zerstört. Anschließend erfolgt Zugabe von halbkonz. HCl , bis die Reaktionslösung einen $\text{pH}=5$ aufweist. Nach Zugabe von 300 ml Wasser wird die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch sechsmal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte trocknet man über MgSO_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus Ether umkristallisiert. Ausbeute: 69 g (82%).

Der so dargestellte Alkohol ist identisch mit der oben beschriebenen Verbindung 59 (siehe b₁ Seite 222).

c) 3-Brom-1-(p-methoxy-phenyl)-propen-1 (41f)

Zu einer Lösung von 7.6 g (46 mmol) (p-Methoxy)-zimtalkohol 59 in 110 ml Ether wird unter intensivem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 10.0 g 40%iger HBr in Eisessig zugetropft. Nach 15 Minuten werden zur Reaktionslösung 100 ml Ether und 100 ml Wasser gegeben, anschließend trennt man die etherische Phase ab und wäscht diese viermal mit je 50 ml Wasser. Nach Extraktion der restlichen Säure mit 100 ml gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung und Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 erfolgt Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei 20° Badtemperatur.

Die Badtemperatur darf nicht höher gewählt werden, da das Bromid 41f sich dann sehr schnell zersetzt. Nach ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse besteht das Rohprodukt zu etwa 80% aus dem Bromid 41f. Zur Darstellung des Phosphoniumsalzes 46 wird das Rohprodukt in Benzol aufgenommen.

d) 1-(p-Methoxy-phenyl)-prop(1)en-3-triphenylphosphonium-bromid (46)

6.5 g Rohprodukt, welches zu etwa 5.2 g (23 mmol) (80%) das Bromid 41f enthält, und 6.0 g (23 mmol) Triphenylphosphin werden in 200 ml Benzol gelöst und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit je 50 ml Benzol gewaschen.

Aubeute: 9.97 g (89%) Phosphoniumbromid 46

e) Oxiran 52f und 53f

Eine Suspension aus 7.5 g (15 mmol) Phosphoniumsalz 46 und 360 mg (15 mmol) Natriumhydrid in 300 ml wasserfreiem Benzol wird 3 h unter Stickstoffatmosphäre intensiv gerührt. Es erfolgt Zugabe von 3.25 g (15 mmol) Epoxyzimtaldehyd 51 ⁸³). Nach weiteren 15 Minuten versetzt man die Reaktionslösung mit je 15 ml Wasser und Methanol und 250 ml Petrolether. Die organische Phase wird abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Wasser und Methanol gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum scheidet sich aus einem Ether/Methylenchlorid-Gemisch bei -20° das 3(E)-Isomere 52f ab. Nach dreiwöchigem Stehenlassen der Mutterlauge scheidet sich die 3(Z)-Verbindung 53f ebenfalls kristallin ab.

Gesamtausbeute: 3.50 g (84%)
 davon 1.60 g (46%) 3(E)-Isomere 52f
 und 1.90 g (54%) 3(Z)-Isomere 53f

52f:

Schmp. 131°C (Ether)

¹H-NMR: siehe Seite 23

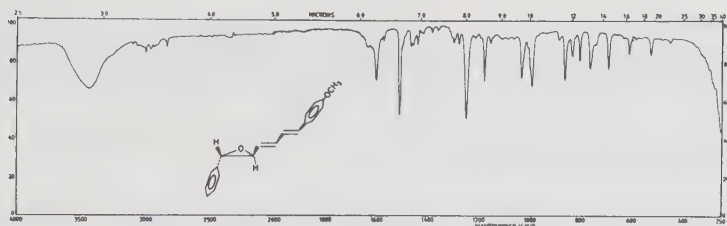


Abb. 78 IR-Spektrum von 52f

IR (KBr): 3000, 1600, 1510, 1250, 1180, 1035, 990, 865, 770, 695 cm⁻¹

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 360 (9100), 330 (22100,sh), 315 (31600,sh),
 303 (36200), 240 (12000,sh), 231 nm (16100).

C₁₉H₁₈O₂ (278.4) Ber.C 81.98 Ber.H 6.52

Gef.C 81.98 Gef.H 6.24

53f:

Schmp. 106°C (Ether/Methylenchlorid)

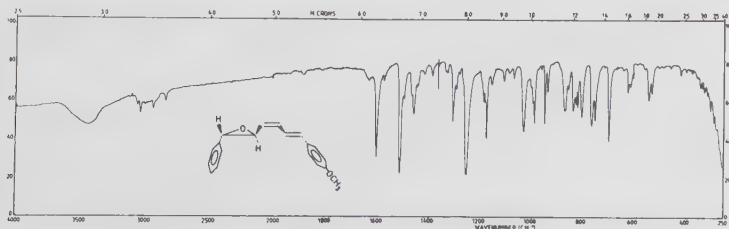


Abb. 79 IR-Spektrum von 53f

IR (KBr): 3035, 1600, 1510, 1460, 1305, 1250, 1170, 1030, 990, 950,
870, 840, 820, 800, 760, 750, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: siehe Seite 23

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330$ (19700,sh), 317 (30000,sh), 303 (35700),
291 (29900,sh), 231 (18600), 219 nm (17000,sh).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (278.4) Ber.C 81.98 Ber.H 6.52
 Gef.C 81.89 Gef.H 6.29

5,6-Epoxy-1-(p-nitrophenyl)-6-phenyl-hexa-1(E),3(E und Z)-dien (52g/53g)

a) 1-(p-Nitrophenyl)-propen-1 (42)

Eine Suspension aus 1.5 g (60 mmol) Natriumhydrid in 600 ml wasserfreiem Benzol wird mit 27.6 g (60 mmol) p-(Nitrophenyl)-triphenylphosphoniumbromid, dargestellt aus p-Nitrobenzylbromid und Triphenylphosphin ²³⁷⁾, versetzt und bei 25° 18 h gerührt. Zur dunkelroten Lösung des Ylides werden 13.5 g (0.3 mol) frisch destillierter Acetaldehyd in 20 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Man rührt weitere 6 h bei Raumtemperatur und destilliert anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach Säulenchromatographie (56 x 4.2 cm, SiO_2 , Toluol: Essigester=10:1) werden mit der ersten Fraktion 7.07 g (72%) Rohprodukt 42 isoliert. Aus Petrolether erhält man bei -20° 5.4 g (55%) der kristallinen Verbindung.

Schmp. 92° (Petrolether) (Lit. ⁹⁶⁾ 94-95°C).

b) 3-Brom-1-(p-nitrophenyl)-propen-1 (41g)

5.4 g (35 mmol) 1-(p-Nitrophenyl)-propen-1 (42) und 7.12 g (40 mmol) N-Bromsuccinimid werden in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und mit einer 500 Watt-Glühbirne 12 Stunden bestrahlt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches erfolgt Filtration der Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. Die säulenchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches (56 x 4.3 cm, SiO₂, Toluol:Essigester=10:1) liefert:

1. Fraktion 0.5 g Ausgangsprodukt 42

2. Fraktion 4.1 g (48%) Produkt 41g

Schmp. 60°C (Ethanol) (Lit. ⁹⁷⁾ 58-62°C)

c) 1-(p-Nitrophenyl)-prop(1)en-3-triphenyl-phosphoniumbromid (47)

In 100 ml Chloroform werden 3.6 g (15 mmol) des Bromides 41g und 3.93 g (15 mmol) Triphenylphosphin gelöst und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird unter kräftigem Rühren mit 150 ml Ether versetzt, der sich gebildete Niederschlag abgesaugt und das kristalline Produkt zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen.

Ausbeute: 6.9 g (92%) 47

d) Oxiran 52g und 53g

Eine Suspension von 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 150 ml wasserfreiem Benzol wird mit 5.03 g (10 mmol) Phosphoniumbromid 47 versetzt und 3 h intensiv gerührt.

Die sich sofort violett gefärbte Lösung nimmt nach 3 h eine schmutzig grüne Farbe an. Anschließend erfolgt Zugabe von 1.48 g (10 mmol) Epoxyzimtaldehyd 51⁸³⁾ und nach einer weiteren Stunde wird das Reaktionsgemisch mit 30 ml Methanol und 30 ml Wasser versetzt. Nach Extraktion der Lösung mit 150 ml Petrolether wird die etherische Phase noch dreimal mit je 30 ml Methanol und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum scheidet sich aus Ether bei -20° das Produktgemisch aus 3(Z)- und 3(E)-Oxiran (52g und 53g) ab. Durch eine erste manuelle Isomerentrennung (53g: kugelartige Kristallform; 52g: kleine Sterne) werden Impfkristalle gewonnen, mit deren Hilfe eine Auftrennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Kristallisation aus Ether gelingt.

Gesamtausbeute: 2.20 g (75%)

davon 0.91 g (31%) 3(E)-Oxiran 52g

und 1.29 g (69%) 3(Z)-Oxiran 53g

52g:

Schmp. 128°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 24

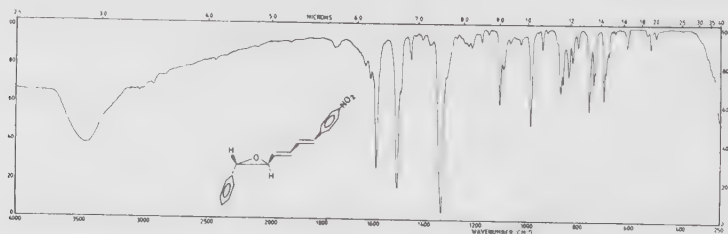


Abb. 80 IR-Spektrum von 52g

IR (KBr): 3025, 1590, 1505, 1330, 1110, 990, 870, 860, 760, 750,
700 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 346 (24400), 270 (12400, sh), 246 nm (18400).

$C_{18}H_{15}NO_3$ (293.3) Ber.C 73.70 Ber.H 5.15 Ber.N 4.78
 Gef.C 73.25 Gef.H 4.81 Gef.N 4.12

53g:

Schmp. 122°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 24

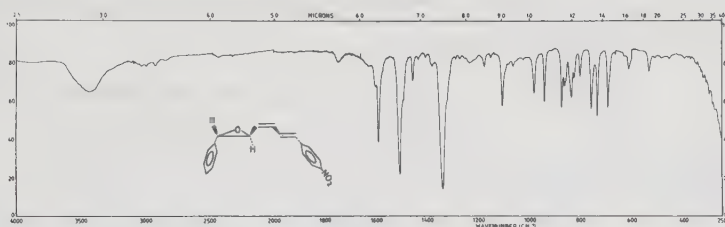


Abb. 81 IR-Spektrum von 53g

IR (KBr): 3025, 1790, 1505, 1340, 1105, 980, 940, 875, 840, 760,
 740, 695 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 346 (21500), 246 nm (18300).

$C_{18}H_{15}NO_3$ (293.3) Ber.C 73.70 Ber.H 5.15 Ber.N 4.78
 Gef.C 73.43 Gef.H 4.93 Gef.N 4.48

6,7-Epoxy-7-phenyl-hepta-2(E),4(E und Z)-dien-2-carbonsäure-
methylester (52h und 53h)

a) Tiglinsäure-methylester- γ -triphenylphosphonium-bromid 48

Eine Reaktionslösung aus 18.0 g (90 mmol) Bromtiglinsäure-methylester
41h (dargestellt durch NBS-Bromierung von Tiglinsäure-methylester
39h;

bei dieser Reaktion entsteht ein etwa 3:1-Gemisch von γ - und β -Bromtiglinsäure-methylester (41h und 97), die nicht getrennt werden können ¹³⁹⁾ und 17.6 g (67.6 mmol) Triphenylphosphin in 150 ml Chloroform wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird anschließend mit soviel Ether versetzt, daß kein weiterer Niederschlag entsteht. Dieser wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 28.5 g (91.6%) 48 bezogen auf γ -Brom-tiglinsäure-methylester. Das Produkt besteht nach ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse ausschließlich aus dem Phosphoniumsalz 48.

b) Oxiran 52h und 53h

Ein Gemisch aus 4.54 g (10 mmol) Phosphoniumsalz 48 und 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol wird bei Raumtemperatur 12 h intensiv gerührt. Sodann tropft man eine Lösung von 1.48 g (10 mmol) Epoxyzimtaldehyd 51 ⁸³⁾ in 10 ml wasserfreiem Benzol hinzu und läßt eine weitere Stunde intensiv rühren.

Nach Zugabe von 100 ml Petrolether und einem Gemisch aus je 20 ml Methanol und Wasser wird die organische Phase abgetrennt und zweimal mit einem Gemisch von je 20 ml Methanol und Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase über MgSO_4 und destilliert anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach Säulenchromatographie des Rückstandes (30 x 4 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1) werden bei -20° aus einem Ether/Petrolether-Gemisch 1.37 g (56%) des Oxirans 52h isoliert.

Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft und erneut chromatographiert (Säule: 30 x 5 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan). Hierbei wird das Oxiran 53h mit der ersten Fraktion isoliert.

52h:

Schmp. 52°C (Ether/Petrolether)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 63

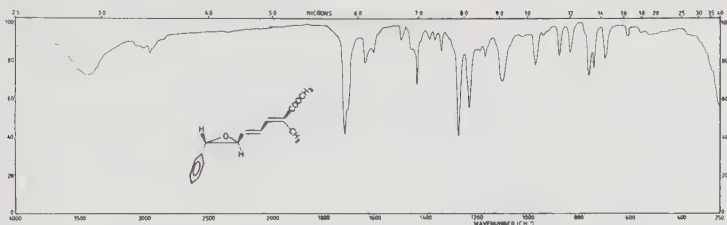


Abb. 82 IR-Spektrum von 52h

IR (KBr): 3010, 2960, 1715, 1705, 1635, 1605, 1435, 1270, 1230, 1100, 970, 880, 835, 760, 745, 700 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 275 nm (31500).

C₁₅H₁₆O₃ (244.3) Ber.C 73.75 Ber.H 6.60
Gef.C 73.36 Gef.H 6.52

53h: Ausbeute: 805 mg (33%)

Schmp. 99°C (n-Hexan)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 63

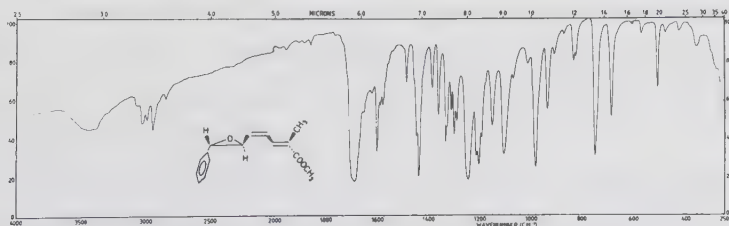


Abb. 83 IR-Spektrum von 53h

IR (KBr): 3070, 3030, 2990, 2950, 1700, 1690, 1605, 1490, 1450, 1440,
1390, 1365, 1335, 1325, 1305, 1290, 1250, 1220, 1205, 1155,
1110, 980, 940, 755, 690, 510 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 355 (43800, sh), 340 (51000), 253 (7900, sh),
245 (8600), 237 nm (7400, sh).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (244.3) Ber.C 73.75 Ber.H 6.60
 Gef.C 73.64 Gef.H 6.36

N-Isopropyl-5,6-imino-1,6(E)-diphenyl-hexa-1(E),3(E)-dien (301)

2.64 g (20 mmol) frisch destillierter Zimtaldehyd werden in 40 ml Methylenchlorid bei 0° mit 1.8 g (10 mmol) Brom versetzt. In die klare eiskalte Lösung wird anschließend ein Gemisch aus 4.72 g (80 mmol) Isopropylamin und 14.14 g (140 mmol) Triethylamin zugetropft. Nach einer weiteren Stunde erfolgt Zugabe von 2.28 g (46 mmol) festem Kaliumhydroxid. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei -20° stehen und filtriert anschließend die festen Bestandteile ab. Lösungsmittel, überschüssiges Isopropylamin und Triethylamin werden im Vakuum abdestilliert. Man nimmt den Rückstand in 100 ml Ether auf, fügt bei 0° 24 ml einer 1N eiskalten HCl hinzu und schüttelt das Reaktionsgemisch 10 Minuten intensiv. Die etherische Phase wird abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet (weiterhin eisgekühlt) und das Lösungsmittel möglichst kalt im Vakuum abdestilliert. Man nimmt den Rückstand in 30 ml kaltem Benzol auf und gibt ihn zu einer Lösung des Ylides, welche aus 6.5 g (14 mmol) Phosphoniumsalz 45 und 340 mg (14 mmol) Natriumhydrid in wasserfreiem Benzol über 2 Stunden hergestellt wurde.

Nach 1 Stunde erfolgt Zugabe von 100 ml Methanol, 100 ml Wasser und 400 ml Petrolether. Die Lösung wird extrahiert und die organische Phase noch sechsmal mit je 100 ml Wasser und Methanol ausgeschüttelt. Anschließend erfolgt Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 , Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Rückstandes in 100 ml Ether. Nach Stehenlassen des Gemisches bei -20° kristallisiert das restliche Phosphinoxid aus. Dieses wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand erneut in einem Gemisch aus Ether und Petrolether aufgenommen und bei -20° stengelassen. Nach mehreren Wochen haben sich schmutzig braune Kristalle abgeschieden, die zweimal aus Ether umkristallisiert werden. Die trocknen Kristalle, die jetzt eine hellbraune Farbe haben, werden bei -20° im verschlossenen Kolben aufbewahrt.

Ausbeute: 2.1 g (36.3%) Aziridin 301

In der Mutterlauge lassen sich ^1H -NMR-spektroskopisch keine weiteren Isomeren des Aziridins nachweisen.

Schmp. 105°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 198

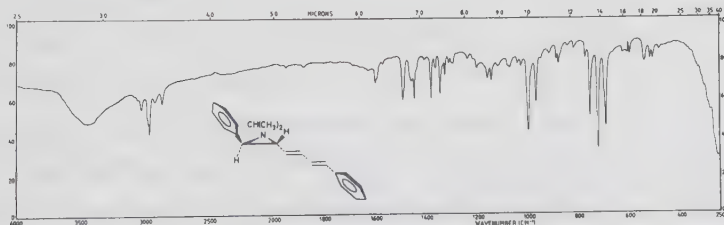


Abb. 84 IR-Spektrum von 301

IR (KBr): 3035, 2990, 2980, 2965, 2875, 1605, 1595, 1495, 1460, 1450, 1380, 1350, 1160, 1145, 1100, 1070, 760, 725, 695 cm^{-1} .

2(E)-Phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan-4-on (119)

Diese Verbindung wurde nach einer modifizierten Vorschrift von HOUSE und WASSON dargestellt ¹⁴⁶⁾.

25 g (0.134 mol) Benzylidencyclohexanon ²³⁸⁾ werden in 350 ml Methanol gelöst und mit 50 ml (0.52 mol) 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. In die wassergekühlte Lösung erfolgt langsames Zutropfen von 25 ml (0.15 mol) 6N wäßriger Natriumhydroxid-Lösung. Man läßt 2 h weiterrühren und versetzt anschließend mit 350 ml Wasser. Nach sechsmaliger Extraktion mit je 100 ml Chloroform, Trocknen der vereinigten organischen Extrakte über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 16.5 g (61%) Oxiran 119.

4-(3'(E)-Phenyl-1'(E und Z)-propenyliden)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (117e und 118e)

In 100 ml wasserfreies Benzol werden 4.58 g (10 mmol) Phosphoniumsalz 45 ⁸⁷⁾ und 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid gegeben. Man rührt dieses Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 2.02 g (10 mmol) Benzyliden-cyclohexanon-oxid 119 in 50 ml wasserfreiem Benzol wird die Lösung weitere 12 h rückfließend erhitzt. Das abgekühlte Gemisch versetzt man mit 100 ml Petrolether und extrahiert sechsmal mit einer Lösung von je 20 ml Methanol und Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt Chromatographie des Rückstandes an einer kurzen Aluminiumoxid-Säule (30 x 5 cm, Cyclohexan:Ether=1:1).

Danach isoliert man ein Produktgemisch von 117e und 118e. Aus einer Ether/Petrolether-Lösung werden bei -20° 1.51 g (50%) des (E)-Isomeren 117e in kristalliner Form erhalten.

Zur Reindarstellung der (Z)-Verbindung 118e wird die Mutterlauge eingedampft und erneut chromatographiert (Säule: 40 x 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan). Nach Verwerfen der ersten Fraktion (Verunreinigungen) wird in der folgenden Zone das (Z)-Isomere 118e isoliert. Aus n-Hexan/Methylenchlorid erhält man 750 mg (24%) der kristallinen Verbindung 118e.

117e:

Schmp. 100°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum:siehe Seite 74



Abb. 85 IR-Spektrum von 117e

IR (KBr): 3030, 2930, 2850, 1720, 1640, 1495, 1490, 1445, 970, 750,
690 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 356 (1200,sh), 316 (16200,sh), 302 (24500,sh),
295 (24700), 237 (10100,sh), 229 (13800,sh),
222 nm (14800).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ (302.4)	Ber.C 87.38	Ber.H 7.33
	Gef.C 86.84	Gef.H 7.24

118e:

Schmp. 68°C (n-Hexan/Methylenchlorid)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 74

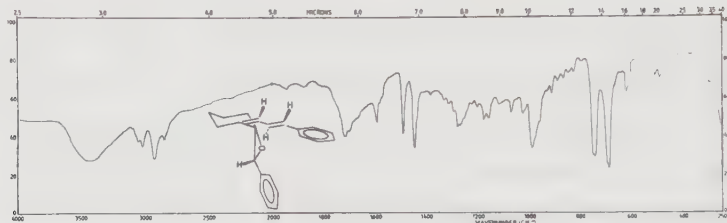


Abb. 86 IR-Spektrum von 118e

IR (KBr): 3060, 3020, 2930, 2850, 1720, 1700, 1595, 1490, 1445, 1280, 1270, 1180, 1160, 1070, 1025, 990, 980, 970, 755, 745, 700, 690 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 343 (9100,sh), 329 (13700,sh), 314 (19800), 302 (22200), 286 (17400,sh), 236 (10900,sh), 229 nm (13100).

C₂₂H₂₂O (302.4) Ber.C 87.38 Ber.H 7.33
Gef.C 86.84 Gef.H 7.29

4-(3'-(E)-Methoxycarbonyl-1'-(E und Z)-propenyliden)-2-(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (117c und 118c)

In eine Suspension aus 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol wird unter Eiskühlung und intensivem Rühren eine Lösung aus 2.5 g (10 mmol) Phosphonat 120¹¹⁰⁾ in 15 ml wasserfreiem Benzol langsam zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h intensiv gerührt, wobei die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Nach Zugabe von 2.02 g (10 mmol) Benzyliden-cyclohexanon-oxid 119 in 50 ml wasserfreiem Benzol wird die Temperatur des Reaktionsgemisches innerhalb von 2 h auf 60° erhöht und 4 h bei dieser Temperatur belassen.

Nach Abkühlen der Lösung erfolgt Zugabe von 100 ml Wasser und Abtrennung der organischen Phase. Diese wird noch zweimal mit je 50 ml Wasser extrahiert und anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt chromatographische Abtrennung der Reaktionsprodukte (Säule: 60 x 4 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan: Ether=1:1). Die erste Fraktion enthält 300 mg (10.5%) reines (E)-Produkt 117c. Die nächsten Fraktionen enthalten in immer größer werdendem Anteil das (Z)-Isomere 118c. Schließlich wird eine Fraktion isoliert, die 50 mg (1.8%) des reinen (Z)-Isomeren 118c enthält.

Aus der zweiten Fraktion scheiden sich aus einem n-Hexan/Methylenchlorid-Gemisch weitere 1.5 g (52.5%) (E)-Produkt 117c ab. Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum und erneute Aufnahme in n-Hexan liefert nach Animpfen mit dem (Z)-Isomeren noch einmal 200 mg (7.0%) (Z)-Produkt 118c.

Ausbeute: 1.8 g (63%) (E)-Produkt 117c

0.25 g (8.8%) (Z)-Produkt 118c

117c:

Schmp. 86°C (n-Hexan/Methylenchlorid)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 75

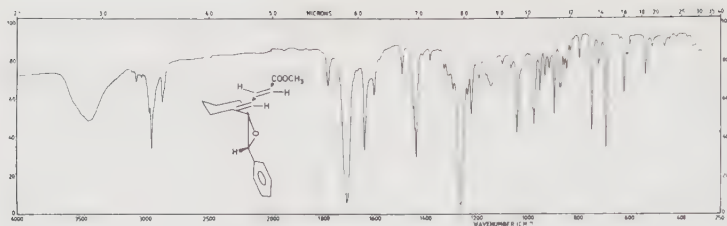


Abb. 87 IR-Spektrum von 117c

IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2950, 2860, 1785, 1720, 1710, 1700, 1640, 1605, 1495, 1450, 1445, 1440, 1265, 1225, 1045, 980, 955, 900, 880, 875, 755, 700, 545 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 278 (30900), 222 nm (7200, sh).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (284.4) Ber.C 76.03 Ber.H 7.09

Gef.C 75.86 Gef.H 6.98

118c:

Schmp. 82°C (n-Hexan)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 76

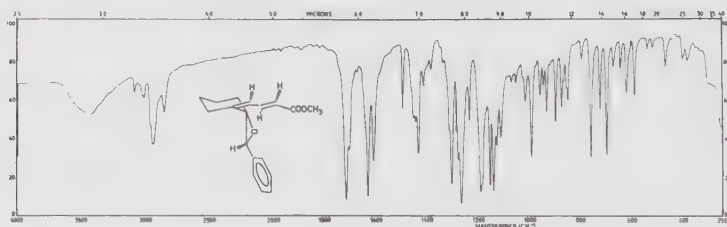


Abb. 88 IR-Spektrum von 118c

IR (KBr): 3080, 3030, 3010, 2960, 2930, 2850, 1715, 1705, 1630, 1610, 1595, 1455, 1435, 1320, 1305, 1280, 1265, 1245, 1190, 1180, 1155, 1140, 1130, 1110, 990, 970, 900, 875, 850, 760, 725, 700, 625, 590, 470 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 275 nm (31300).

$C_{18}H_{20}O_3$ (284.4) Ber.C 76.03 Ber.H 7.09

Gef.C 75.89 Gef.H 7.07

4-(3'(E)-Methoxycarbonyl-1'(E und Z)-buten-(2')-yliden)-2(E)-phenyl-1-oxaspiro[2,5]octan (117h und 118h)

a) Tiglinsäure-methylester- γ -phosphonsäure-dimethylester 121

Zur Synthese des Phosphonsäure-esters 121 werden 14.2 g (73.9 mmol) eines 3:1-Gemisches aus γ - und β -Brom-tiglinsäure-methylester (41h und 97 ¹³⁹) mit 9.15 g (73.9 mmol) Phosphorigsäure-trimethylester versetzt und 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende Methylbromid wird durch ein Gasableitungsrohr über den Rückflußkühler entfernt. Anschließend wird das Produkt im Vakuum destilliert:

Sdp. 95°C/10⁻² Torr.

Ausbeute: 9.3 g (75.6% bezogen auf γ -Brom-tiglinsäure-methylester) 121

Nach ¹H-NMR-spektroskopischer Analyse enthält das Produkt etwa 5% des isomeren β -Phosphonates 122.

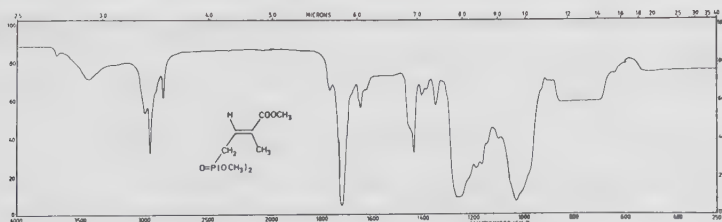


Abb. 89 IR-Spektrum von 121

IR (CCl_4): 2995, 2975, 2850, 1770, 1720, 1650, 1625, 1460, 1435, 1410, 1390, 1350, 1270, 1250, 1190, 1165, 1145, 1100, 1050, 1030, 975, 860 cm^{-1} .

b) Oxiran 117h und 118h

Zu einer Suspension aus 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol werden 2.22 g (10 mmol) Phosphonat 121 langsam getropft. Nach 12 h bei Raumtemperatur fügt man 2.02 g (10 mmol) Benzyliden-cyclohexanon-oxid 119 in 50 ml wasserfreiem Benzol hinzu und läßt weitere 4 h bei Raumtemperatur rühren.

Die Reaktionslösung wird mit 100 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Man destilliert anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab und chromatographiert den Rückstand (Säule: 40 x 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1). Nach Stehenlassen des Produktgemisches bei -20° scheidet sich das (E)-Isomere 117h aus einem Ether/Petrolether-Gemisch kristallin ab.

Ausbeute: 1.26 g (42%).

Der Lösungsmittelrückstand wird in n-Hexan/Methylenchlorid aufgenommen. Nach 24 h Stehenlassen bei -20° erhält man 1.14 g (38%) des (Z)-Isomeren 118h als farblose Kristalle.

117h:

Schmp. 120°C (Ether/Petrolether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 78

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 169.15 (C=O), 148.81 (C-4), 135.25/128.14/127.72/
126.44 (s/m/m'/ p/o/o'-Ar-C), 132.72 (C-2'), 127.22
(C-3'), 115.65 (C-1'), 66.68/66.68/ (C-2/C-3), 51.75
(OCH₃), 29.40/29.07/26.13/24.33 (C-5/C-8/C-6/C-7),
12.61 (C-4').

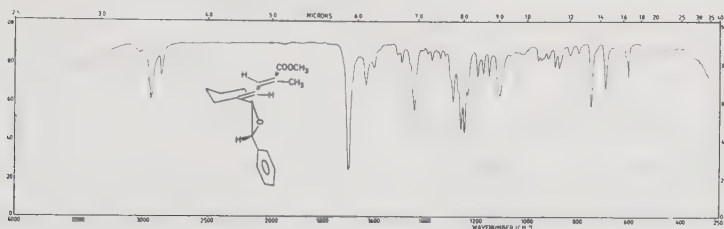


Abb. 90 IR-Spektrum von 117h

IR (KBr): 3020, 2970, 2940, 2860, 1700, 1630, 1445, 1290, 1260, 1250,
1195, 1170, 1150, 1110, 750, 695 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 281 (33500), 222 nm (5800, sh).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (298.4) Ber.C 76.51 Ber.H 7.38
 Gef.H 76.44 Gef.H 7.51

118h:

Schmp. 80°C (n-Hexan/Methylenchlorid)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 78

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 169.14 (C=O), 148.57 (C-4), 135.23/128.10/127.67/
126.45 (s/m/m'/ p/o/o'-Ar-C), 134.05 (C-2'), 126.48
(C-3'), 119.16 (C-1'), 66.91/64.72 (C-3/C-2), 51.80
(OCH₃), 37.89/30.33/28.09/24.45 (C-5/C-8/C-6/C-7),
12.05 (C-4').

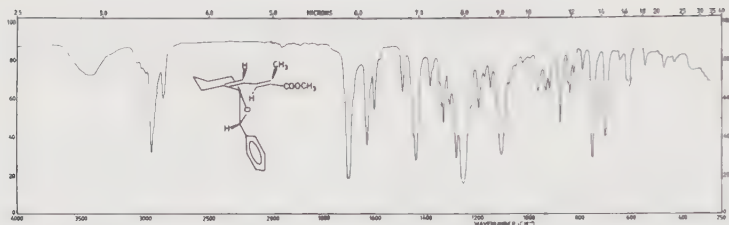


Abb. 91 IR Spektrum von 118h

IR (KBr): 3080, 3030, 3000, 2950, 2930, 2860, 1705, 1630, 1605, 1495,
1450, 1445, 1385, 1340, 1330, 1310, 1280, 1255, 1250, 1235,
1230, 1195, 1105, 965, 935, 920, 880, 840, 750, 700, 610 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 280 (29700), 222 nm (7000, sh).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (298.4) Ber.C 76.51 Ber.H 7.38
Gef.C 76.72 Gef.H 7.31

1,2-Epoxy-2(E)-(o-zimtsäure-methylester)-ethan-1-carbonsäure-
methylester (158)

In eine Lösung von 10.2 g (41.5 mmol) 154 in 200 ml Methylenchlorid werden unter Wasserkühlung 8.94 g (51.8 mmol) 80%ige mCPBA gegeben und 24 h gerührt. Nach weiteren 6 Tagen bei Raumtemperatur wird von der ausgefallenen mCBA abfiltriert, die Lösung mit wäßriger Natriumhydrogensulfit-Lösung und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in 30 ml Ether aufgenommen und bei -20° stengelassen.

Dabei kristallisiert das Diepoxyd 161 vollständig aus. Die Mutterlauge enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 95% Monoepoxyd 158. Da sich 158 instabil gegenüber Al_2O_3 und SiO_2 erwies, wurde auf eine weitere Reindarstellung verzichtet.

Ausbeute: 8.24 g (76.7%) 95%iges Monoepoxyd 158 und
400 mg (3.5%) Diepoxyd 161

158:

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: siehe Seite 107

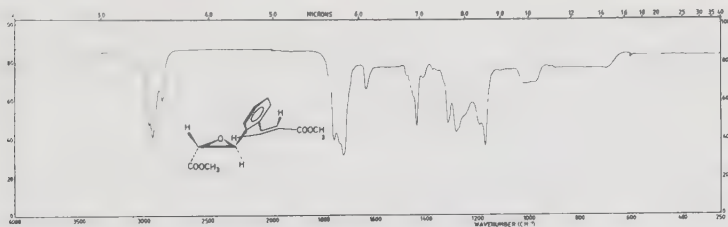


Abb. 92 IR-Spektrum von 158

IR (CCl_4): 3060, 3030, 2960, 2920, 2860, 1760, 1740, 1725, 1455,
1435, 1315, 1285, 1270, 1250, 1190, 1170, 1020, 970 cm^{-1} .

o-Di-(1,2-epoxy-1(E)-methoxycarbonyl-ethyl)-benzol (161)

430 mg (2.5 mmol) mCPBA und 524 mg (2 mmol) Oxiran 158 werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und 7 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man trennt die ausgefallene mCBA ab, wäscht die Lösung mit wäßriger Natriumhydrogensulfit- und Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet über MgSO_4 . Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man den öligen Rückstand in 20 ml Ether auf. Bei -20° haben sich nach 24 h 330 mg (59%) des Diepoxyses 161 in kristalliner Form abgeschieden.

Schmp. 93°C (Ether)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 108

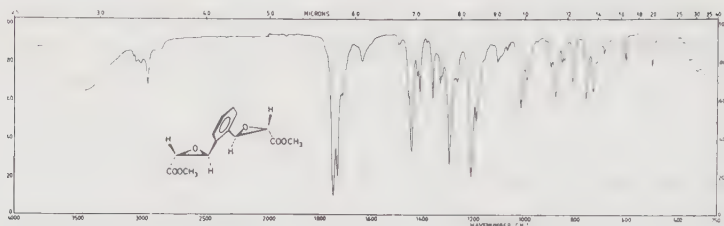


Abb. 93 IR-Spektrum von 161

IR (KBr): 3050, 3010, 2970, 1750, 1730, 1440, 1410, 1360, 1295, 1210, 1190, 1015, 880, 815, 765, 735, 505 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 274 (4000), 223 nm (12700, sh).

C₁₄H₁₄O₆ (278.3) Ber.C 60.43 Ber.H 5.04
Gef.C 60.63 Gef.H 4.88

1,2-Epoxy-1-cyan-1(E)-phenyl-2-(o-zimtsäure-methylester)-ethan(159)

a) 1,2-Epoxy-1-cyan-1(E)-phenyl-2-(o-carboxy-phenyl)-ethan (155)

5.36 g (40 mmol) Phthaldialdehyd und 7.84 g (40 mmol) Bromphenyl-acetonitril werden in 150 ml wasserfreiem tert-Butylalkohol gelöst. Dazu tropft man langsam 40 g (40 mmol) einer 17%igen Lösung von Kalium-tert-Butylat in tert-Butylalkohol. Nach 24 h erfolgt Zugabe von 100 ml Wasser und 100 ml Ether.

Die organische Phase wird abgetrennt, noch zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum trennt man das Reaktionsprodukt zunächst roh säulenchromatographisch ab (30 x 5 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1). Die Reindarstellung von 155 erfolgt durch präparative DC (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) und anschließende Kristallisation aus Ether bei -20° . R_F : 0.25

Ausbeute: 5.18 g (52%)

Schmp. 91°C (Ether)

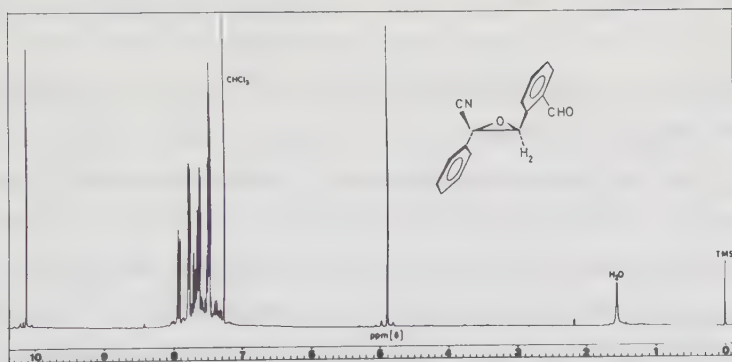


Abb. 94 ^1H -NMR-Spektrum von 155 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 10.22$ (CHO, s), 8.1-7.3 (Ar-H, 9H, m), 4.92 (2-H, s).

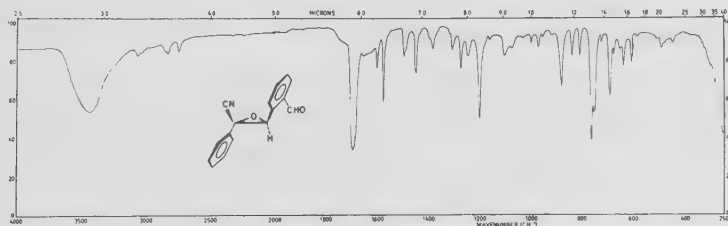


Abb. 95 IR-Spektrum von 155

IR (KBr): 3060, 2830, 2750, 1700, 1600, 1580, 1450, 1275, 1200, 880,
840, 820, 770, 755, 695, 645 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 292 (2700), 289 (2700), 253 nm (7300, sh).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (249.3)	Ber.C 77.10	Ber.H 4.45	Ber.N 5.62
	Gef.C 76.85	Gef.H 4.15	Gef.N 5.69

b) Oxiran 159

In eine Suspension aus 340 mg (14.1 mmol) Natriumhydrid in 50 ml wasserfreiem Benzol werden unter Eiskühlung 2.5 g (14.1 mmol) Dimethoxyphosphoryl-essigsäure-methylester in 10 ml wasserfreiem Benzol getropft. Zu der langsam auf Raumtemperatur erwärmten Lösung tropft man nach 3 h 3.5 g (14.1 mmol) Oxiran-aldehyd 155 in 10 ml Benzol hinzu. Nach 2 h werden 50 ml Wasser und 100 ml Ether zugefügt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und isoliert das Produkt mit Hilfe der Säulenchromatographie (40 x 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1). Es werden 3.26 g (85%) 159 in öliger Form erhalten.

Schmp. 88°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 110

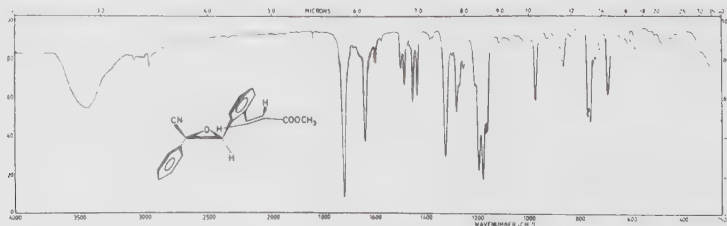


Abb. 96 IR-Spektrum von 159

IR (KBr): 3070, 2950, 1720, 1635, 1485, 1450, 1435, 1325, 1280, 1195, 1175, 1165, 1160, 975, 770, 760, 695 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 277 (14800), 225 nm (22200).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (305.3) Ber.C 74.74 Ber.H 4.95 Ber.N 4.59
Gef.C 75.02 Gef.H 4.79 Gef.N 4.99

1,2-Epoxy-1(E)-phenyl-2-(o-(1',1'-di-methoxycarbonyl)-ethenyl)-benzol (160)

a) (o-Carboxy)-trans-Stilben 156

Die Suspension von 1.32 g (55 mmol) Natriumhydrid in 150 ml wasserfreiem Benzol wird mit 21.6 g (50 mmol) Phosphoniumsalz 196¹⁷⁵⁾ versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgt Zugabe von 6.7 g (50 mmol) Phthaldialdehyd, gelöst in 20 ml wasserfreiem Benzol. Die Reaktionslösung wird weitere 2 h gerührt und anschließend mit 100 ml Petrolether, 50 ml Methanol und 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird separiert und noch zweimal mit je 50 ml Wasser und Methanol gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt Chromatographie der Reaktionsprodukte an Al_2O_3 (Säule: 30 x 5 cm, Ether:Cyclohexan=1:1). Mit der ersten Fraktion werden 4.2 g (40.4 %) des Olefins 156 isoliert, das aus einem Ether/Petrolether-Gemisch bei -20° kristallisiert. Zur weiteren Reindarstellung kann 156 sublimiert werden ($45^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr). 156 ist hygroskopisch.

Schmp. 77°

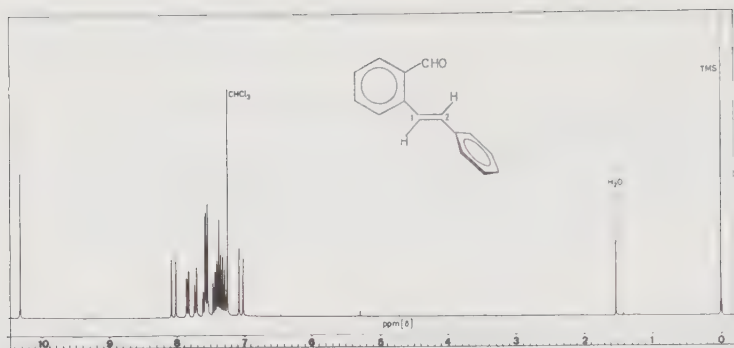


Abb. 97 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **156** (250 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.35 (CHO, s), 8.07 (1-H, d, $J_{1,2}$ = 15.2 Hz), 7.9-7.3 (Ar-H, 9H, m), 7.07 (2-H, d).

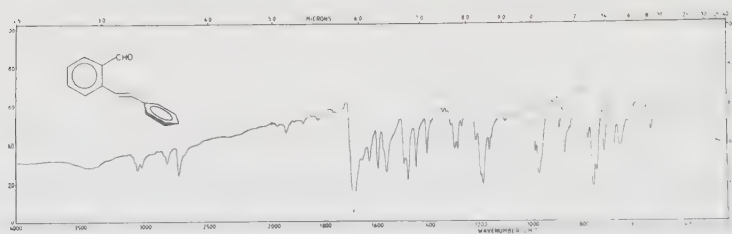


Abb. 98 IR-Spektrum von **156**

IR (KBr): 3060, 3020, 2820, 2740, 1680, 1630, 1590, 1560, 1490, 1475, 1440, 1405, 1285, 1200, 1190, 980, 970, 875, 780, 760, 750, 725, 690, 660 cm^{-1} .

b) (o-(1',1'-Di-methoxycarbonyl)-ethenyl)-trans-stilben (**157**)

4.2 g (20 mmol) des Aldehydes **156** werden mit 5.32 g (40 mmol) Malonsäure-dimethylester und 6 Tropfen Piperidin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen.

Anschließend wird der überschüssige Malonester im Vakuum abdestilliert und das Produkt 157 säulenchromatographisch abgetrennt (50 x 4 cm, SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1). Mit der ersten Fraktion werden 5.75 g (89.3%) des Diens 157 als Öl isoliert. Zur Umsetzung mit mCPBA wird die so erhaltene Verbindung ohne weitere Reinigung eingesetzt.

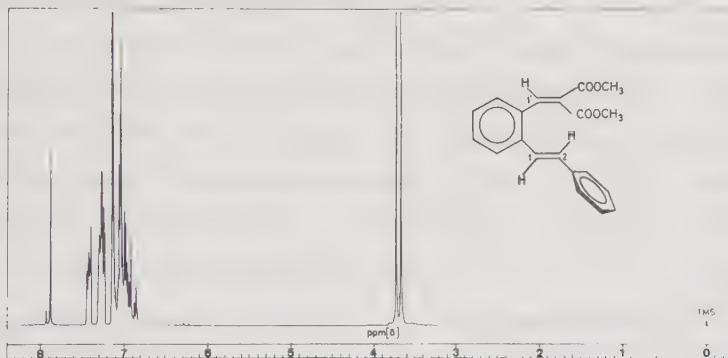


Abb. 99 ¹H-NMR-Spektrum von 157 (250 MHz)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.87 (1'-H,s), 7.6-6.9 (Ar-H,9H,m), 7.02 (1-H,d, $J_{1,2}=15.2$ Hz), 6.95 (2-H,d), 3.74 (OCH₃,s), 3.68 (OCH₃,s).

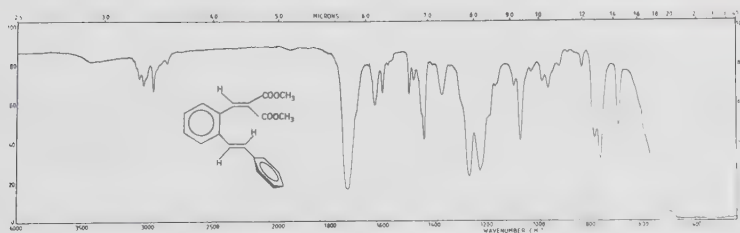


Abb. 100 IR-Spektrum von 157

IR (KBr): 3035, 2960, 1740, 1730, 1630, 1600, 1495, 1440, 1370, 1265, 1220, 1070, 960, 785, 760, 690 cm^{-1} .

c) Oxiran 160

In eine Lösung von 2.4 g (7.4 mmol) Dien 157 in 50 ml Methylenchlorid werden unter Rühren 1.6 g (9.3 mmol) 80%ige mCPBA gegeben. Nach 24 h wird von der ausgefallenen mCBA abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (30 x 5 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1). Mit der ersten Fraktion wird das Oxiran 160 isoliert. Aus Ether können 1.6 g (63.5%) des Produktes bei -20° in kristalliner Form erhalten werden.

Schmp. 78°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 111

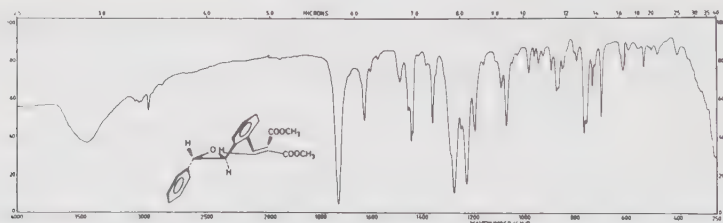


Abb. 101 IR-Spektrum von 160

IR (KBr): 3040, 3020, 2960, 1730, 1625, 1490, 1455, 1440, 1435, 1360, 1290, 1275, 1225, 1190, 1090, 1070, 980, 945, 890, 870, 865, 765, 755, 730, 700, 610 cm^{-1} .

UV(Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 280 (12600), 226 nm (22700).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (338.4) Ber.C 71.00 Ber.H 5.33
Gef.C 71.32 Gef.H 5.26

1,2-Epoxy-4,4-diphenyl-but-3-en-1(E)-carbonsäure-methylester (189)

In eine intensiv gerührte Lösung aus 2.09 g (10 mmol) 2-Phenylzimaldehyd (184) und 2.17 g (20 mmol) Chloressigsäure-methylester in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 1.08 g (20 mmol) Natrium-methylat in 10 ml wasserfreiem Methanol langsam zugetropft. Man läßt weitere 24 h bei Raumtemperatur rühren und versetzt anschließend mit 50 ml Wasser. Nach zweimaliger Extraktion des Produktgemisches mit je 100 ml Chloroform, Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum scheiden sich aus einem Ether/Petrolether-Gemisch bei -20° 2.10 g (75%) Glycidester 189 kristallin ab.

Schmp. 58° (Ether/Petrolether)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: siehe Seite 122

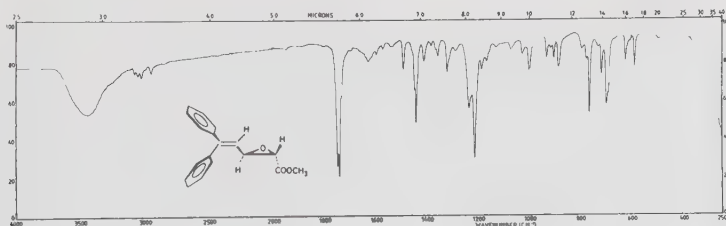


Abb. 102 IR-Spektrum von 189

IR (KBr): 3080, 3060, 3030, 1750, 1740, 1495, 1450, 1445, 1325, 1235, 1215, 1005, 935, 905, 885, 780, 770, 725, 700, 690, 630, 590 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 263 (17400), 233 nm (15700, sh).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (280.3)

Ber.C 77.12 Ber.H 5.75

Gef.C 76.95 Gef.H 5.56

1,2-Epoxy-2(E)-(3-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5'-dienyl)-ethan-1-carbonsäure-methylester (190)

a) 2-Carboxy-3-phenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (187)

4.50 g (30 mmol) Phenylpropionaldehyd 186 und 4.50 g (68.2 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien werden in einem Bombenrohr 3 h auf 120° erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch aufgetrennt (30 x 5 cm, SiO₂, Cyclohexan). Die erste Fraktion enthält dimeres Cyclopentadien, die zweite Fraktion 850 mg Phenylpropionaldehyd 186 und die dritte Fraktion 4.60 g (87.6%) Produkt 187.

b) Oxiran 190

4.32 g (20 mmol) des rohen Aldehydes 187 und 4.34 g (40 mmol) Chlor-essigsäure-methylester werden in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man 2.16 g (40 mmol) Natrium-methylat in 50 ml wasserfreiem Methanol zu. Nach 24 h erfolgt Zugabe von 200 ml Wasser und Extraktion des Produktes mit sechsmal 100 ml Chloroform. Die vereinigten organischen Extrakte trocknet man über MgSO₄ und destilliert anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das Rohprodukt enthält nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums zu etwa 60% das Oxiran 190. Da sämtliche Methoden der Reindarstellung scheiterten (Kristallisation, Chromatographie, Destillation), wurde für die weiteren Reaktionen das Rohprodukt eingesetzt.
Ausbeute: 3.6 g (67%) 60%iges Oxiran 190.

1,2-Epoxy-2(E)-(o-biphenyl)-ethan-1-carbonsäure-methylester (191)

In ein intensiv gerührtes Reaktionsgemisch aus 4.28 g (40 mmol) o-Phenyl-benzaldehyd (188) und 8.68 g (80 mmol) Chloressigsäure-methylester in 200 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden langsam 4.32 g (80 mmol) Natriummethylat in 50 ml wasserfreiem Methanol zugeotropft. Nach 24 h weiteren Rührens bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 200 ml Wasser versetzt und das Produkt sechsmal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum werden 5.12 g (76%) Rohprodukt erhalten, welches nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse zu etwa 95% das Oxiran 191 enthält.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: siehe Seite 125

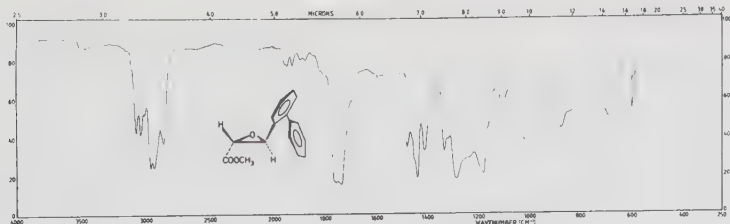


Abb. 103 IR-Spektrum von 191

IR (KBr): 3060, 3030, 3000, 2960, 2930, 2860, 1765, 1760, 1735, 1480, 1450, 1440, 1410, 1335, 1285, 1235, 1195, 1180, 1110, 1070, 1020, 1000, 995, 975, 915, 900, 890, 875, 695, 605 cm^{-1} .

4-(1' (E und Z)-Phenyl-methyliden)-2(E)-phenyl-1-oxa-spiro[2,5]octan
(193 und 192)

Eine Suspension aus 4.32 g (10 mmol) Benzyl-triphenyl-phosphonium-bromid (196)¹⁷⁵⁾ und 240 mg (10 mmol) Natriumhydrid in 100 ml wasserfreiem Benzol wird 12 h intensiv gerührt. Nach Zugabe von 2.02 g (10 mmol) Benzyliden-cyclohexanon-oxid 119⁸³⁾ in 50 ml wasserfreiem Benzol erfolgt sechsstündiges Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 100 ml Petrol-ether und extrahiert viermal mit einem Gemisch aus je 40 ml Wasser und Methanol. Nach dem Trocknen der organischen Phase über $MgSO_4$ und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird das Reaktionsgemisch über eine kurze Aluminiumoxid-Säule chromatographiert (30 x 5 cm, Cyclohexan:Ether=1:1). Es werden 3.1 g eines Gemisches von 192 und 193 erhalten. Aus Ether/Petrolether kristallisieren 2.0 g (55%) des (E)-Isomeren 193 aus.

Durch Chromatographie des Mutterlaugenrückstandes (Säule: 40 x 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan) erhält man 410 mg (15%) des reinen (Z)-Isomeren 192 in Form eines farblosen Öls.

193:

Schmp. 80°C (Ether/Petrolether)

¹H-NMR-Spektrum: siehe Seite 127

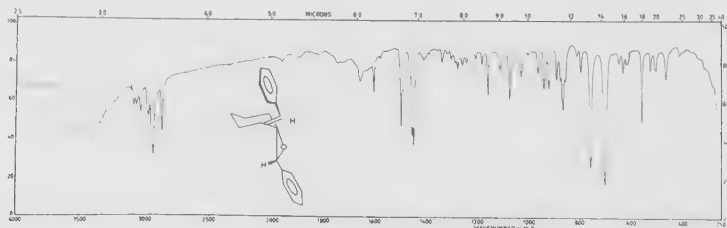


Abb. 104 IR-Spektrum von 193

IR (KBr): 3080, 3060, 3020, 2970, 2930, 2860, 1650, 1600, 1495, 1455,
1160, 1075, 940, 920, 865, 760, 705, 560 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 248 nm (21400).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ (276.4) Ber.C 86.92 Ber.H 7.29
Gef.C 87.08 Gef.H 7.30

192:

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 126

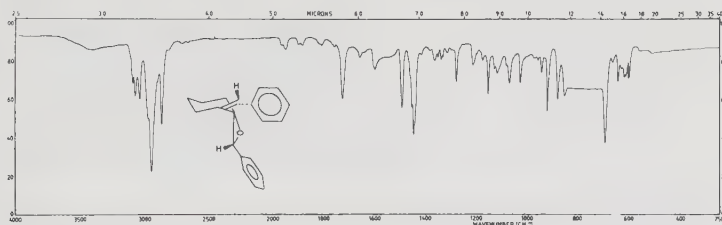


Abb. 105 IR-Spektrum von 192

IR (KBr): 3085, 3065, 3035, 2985, 2940, 2860, 1725, 1600, 1490, 1455,
1450, 1240, 1215, 1155, 1070, 1030, 925, 880, 855, 700 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 245 nm (13000).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ (276.4) Ber.C 86.92 Ber.H 7.29
Gef.C 86.28 Gef.H 7.19

3,4-Epoxy-4,4-diphenyl-but-1-en-1(E)-carbonsäure-methylester (217)

Die Lösung von 4.9 g (18.6 mmol) 216 ¹⁷⁹⁾ in 50 ml Methylenchlorid wird mit 4.16 g (24.1 mmol) 80%iger mCPBA versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Ether gelöst und über eine kurze Säule chromatographiert (Säule: 30 x 3 cm, Al_2O_3 , Cyclohexan:Ether=1:1). Mit der ersten Fraktion werden 2.2 g (42.5%) des Oxirans 217 isoliert.

Schmp. 35°C (Ether/Petrolether)

^1H -NMR-Spektrum: siehe Seite 142

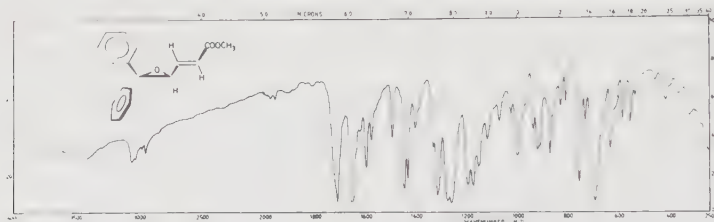


Abb. 106 IR-Spektrum von 217

IR (KBr): 3060, 3030, 2950, 1710, 1660, 1650, 1600, 1450, 1430, 1400, 1330, 1315, 1275, 1260, 1200, 1175, 1150, 1120, 1070, 1000, 940, 920, 910, 870, 830, 810, 755, 730, 695, 635, 590, 560 cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 249 nm (15800).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (280.3)	Ber.C 77.12	Ber.H 5.75
	Gef.C 77.00	Gef.H 5.73

Thermolysen der Oxirane

Die Lösungsmittelthermolysen werden vorgenommen in geschlossenen Glasrohren (Länge ca. 20 cm, Durchmesser 2.5 cm) in gut gereinigtem Brombenzol oder Isooctan als Lösungsmittel. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz stets 90-100%; die präparativen Ausbeuten sind hierbei am günstigsten.

Die Experimente unter Kurzzeitbedingungen werden in der auf Seite 217 beschriebenen Thermolyseapparatur durchgeführt. Bei allen Versuchen wird ein Stickstoffstrom von 120 Blasen pro Minute eingestellt, die Eintropfgeschwindigkeit beträgt 15 Tropfen pro Minute. Daraus resultiert eine Kontaktzeit von ca. 15 Sekunden. Die Konzentrationen der in Benzol gelösten Substanzen betragen $3-4 \times 10^{-2}$ mol/l.

Vor der chromatographischen Reinigung der Thermolysegemische werden die Lösungsmittel jeweils im Vakuum abdestilliert. Obwohl die analysenreine Darstellung der Dihydrofurane 66/67 bzw. 126/127 und der Dihydrooxepine 70/98 und 129 weder auf chromatographischem Wege (wegen der zu hohen Substanzverluste bei mehrfach wiederholter Säulen- oder Schichtchromatographie einerseits sowie meist sehr ähnlicher R_F -Werte von isomeren Verbindungen andererseits) noch durch Kristallisation gelungen ist, konnte in allen Fällen ^1H -NMR-spektroskopisch - auch bei Gemischen - eine zuverlässige Zuordnung von Konstitution und Konfiguration der Ringerweiterungsprodukte getroffen werden. Zusätzlich untermauert wurden die Strukturen von 66/67 bzw. 126/127 an Hand der durch Oxidation entstehenden Furane 69 und 128, die der Siebenringprodukte 70 bzw. 98, 129 und 134 durch ihre Diels-Alder-Addukte 74 bzw. 100, 130 und 136.

Thermolysen der Butadienyloxirane 52 und 53

52c:

30 ml einer Lösung von 200 mg (0,8 mmol) 3(E)-Oxiran 52c in Isooctan werden im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 200° erwärmt. Das Thermolysegemisch wird durch wiederholte präparative DC aufgetrennt.

Danach isoliert man (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1):

$R_F=0.75$ 14 mg (7%) trans-3-(2'-(Methoxycarbonyl)vinyl)-2-phenyl-2,3-dihydrofuran (67c)

$R_F=0.80$ 126 mg (63%) cis-3-(2'-(Methoxycarbonyl)vinyl)-2-phenyl-2,3-dihydrofuran (66c)

¹H-NMR-Daten von 66c und 67c siehe Tabelle 7

53c:

In einem Bombenrohr werden 100 mg (0.4 mmol) 3(Z)-Oxiran 53c in 20 ml Isooctan gelöst und 1 h auf 200° erhitzt. Nach wiederholter präp.

DC erhält man (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1):

$R_F=0.75$ 12 mg (12%) trans-Dihydrofuran 67c

$R_F=0.80$ 68 mg eines Gemisches aus 24% cis-Dihydrofuran 66c und 44% 3-Methoxycarbonyl-2-phenyl-6,7-dihydrooxepin (70c)

¹H-NMR-Daten von 70c siehe Tabelle 8

53d:

200 mg (1.1 mmol) Oxiran 53d werden in 40 ml absolutem Isooctan im Bombenrohr 1 h bei 200° erhitzt. Reinigung durch präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.4$

120 mg (60%) eines Produktgemisches, bestehend aus 50% trans-3-(2' (Z)-Cyanvinyl)-2-phenyl-2,3-dihydrofuran (67d) und 50% 3-Cyan-2-phenyl-6,7-dihydrooxepin (70d)

$R_F=0.5$

30 mg (15%) cis-3-(2' (Z)-Cyanvinyl)2-phenyl-2,3-dihydrofuran (66d).

52e:

Eine Lösung von 400 mg (1.6 mmol) 52e in 50 ml Isooctan wird im Bombenrohr 1.5 h auf 170° erhitzt. Nach präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 110 mg (27.5%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66e) erhalten. $R_F=0.65$

Wenig kristalline Substanz scheidet sich beim Stehenlassen in Ether bei -20° ab.

Schmp. 67°C(Ether)

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 7

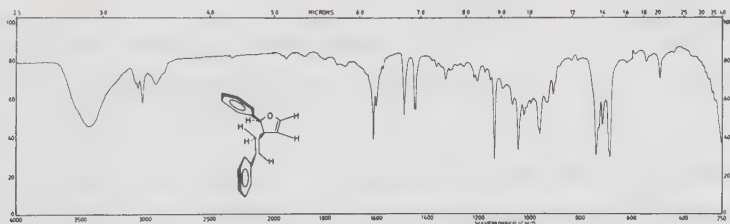


Abb. 107 IR-Spektrum von 66e

IR (KBr): 3025, 2920, 1610, 1600, 1490, 1450, 1445, 1140, 1050, 960, 740, 720, 690 cm⁻¹.

MS (70eV): e/m= 248 (M⁺,14.7), 231 (33.7), 207 (23.6), 206 (55.9), 205 (55.9), 204 (100), 129 (26.7), 115 (24.7), 105 (29.8), 91 (51.5), 77 (19.4).

100 mg (0.4 mmol) 52e werden in 10 ml absolutem Benzol bei 350° durch das Pyrolyserohr getropft. Nach präp. DC werden 25 mg (25%) eines 3:1-Gemisches aus cis- und trans-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66e und 67e) erhalten (SiO₂, Cyclohexan:Ether= 1:1). $R_F=0.65$

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 7

53e:

400 mg (1.6 mmol) 53e werden in einem Bombenrohr in 50 ml Isooctan gelöst und 2 h auf 200° erhitzt. Nach Reinigung durch präp. DC werden 115 mg (28.8%) eines Produktgemisches isoliert, das nach ¹H-NMR-Analyse aus drei Komponenten besteht:

56% cis-Dihydrofuran 66e,

26% trans-Dihydrofuran 67e und

18% 2,3-Diphenyl-6,7-dihydrooxepin (70e)

$R_F=0.65$

¹H-NMR-Daten von 70e siehe Tabelle 8

Eine Auftrennung des Produktgemisches gelang weder durch wiederholte Chromatographie noch durch fraktionierte Kristallisation.

Thermolyse unter Kurzzeitbedingungen:

Ansatz: 300 mg (1.2 mmol) 53e in 30 ml Benzol

Temperatur: 300°

Ausbeute: 60 mg (20%) eines Produktgemisches aus

55% cis-Dihydrofuran 66e,

25% trans-Dihydrofuran 67e und

20% Dihydrooxepin 70e.

52f:

Die Lösung von 380 mg (1.4 mmol) 52f in 50 ml Isooctan erhitzt man in einem Bombenrohr 2 h auf 200°. Nach chromatographischer Reinigung (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 250 mg (66%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-methoxy-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66f) erhalten.

$$\underline{R_F} = 0.55$$

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 7

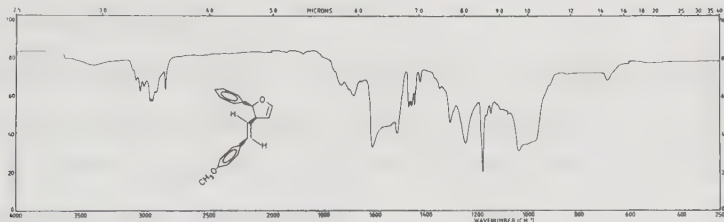


Abb. 108 IR-Spektrum von 66f

IR (CCl₄): 3070, 3040, 2980, 2960, 2840, 1730, 1685, 1605, 1510, 1465, 1455, 1440, 1300, 1240, 1175, 1035 cm⁻¹.

Thermolyse unter Kurzzeitbedingungen:

Ansatz: 100 mg (0.36 mmol) 52f in 10 ml Benzol

Temperatur: 320°

Ausbeute: 35 mg (35%) eines 3:1-Gemisches aus cis- und trans-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-methoxy-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66f und 67f).

$$\underline{R_F} = 0.55$$

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 7

53f:

In einem Bombenrohr werden 380 mg (1.4 mmol) 53f in 50 ml Isooctan gelöst und 2 h auf 200° erhitzt. Nach präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 290 mg (76.3%) Isomerisierungsgemisch erhalten.

Dieses besteht aus

61% cis-Dihydrofuran 66f,

20% trans-Dihydrofuran 67f und

19% 2-Phenyl-3-(p-methoxy-phenyl)-6,7-dihydrooxepin(70f)

$\underline{R}_F = 0.55$

$^1\text{H-NMR}$ -Daten von 70f siehe Tabelle 8

52g:

360 mg (1.2 mmol) 52g in 50 ml Isooctan werden in einem Bombenrohr

1 h auf 170° erhitzt. Nach präp. DC werden 120 mg (30%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-nitro-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66g) erhalten.

$\underline{R}_F = 0.58$

$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 7

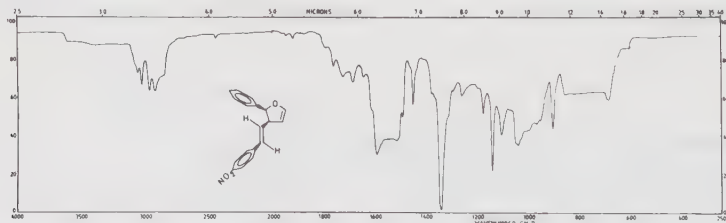


Abb. 109 IR-Spektrum von 66g

IR (CCl_4): 3070, 3040, 2980, 2940, 1765, 1730, 1640, 1595, 1520,
1450, 1340, 1180, 1140, 1050, 1040, 1000, 970, 905, 690 cm^{-1} .

Thermolyse unter Kurzzeitbedingungen:

Ansatz: 100 mg (0.34 mmol) 52g in 10 ml Benzol

Temperatur: 300°

Ausbeute: 15 mg (15%) eines 3.2:1-Gemisches aus cis- und trans-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-nitro-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66g und 67g).

$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 7

53g:

Eine Reaktionslösung aus 360 mg (1.2 mmol) 53g in 50 ml Isooctan wird im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 170° erhitzt. Es erfolgt schichtchromatographische Auftrennung des Produktgemisches (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F = 0.58$

Gesamtausbeute: 130 mg (36%); davon

55% cis-Dihydrofuran 66g,

25% trans-Dihydrofuran 67g und

20% 2-Phenyl-3-(p-nitro-phenyl)-6,7-dihydrooxepin (70g).

¹H-NMR-Daten von 70g siehe Tabelle 8

Thermolyse unter Kurzzeitbedingungen:

Ansatz: 300 mg (1 mmol) 53g in 30 ml Benzol

Temperatur: 320°

Ausbeute: 36 mg (12%) eines Produktgemisches aus

58% cis-Dihydrofuran 66g,

21% trans-Dihydrofuran 67g und

21% Dihydrooxepin 70g

52h:

Eine Lösung aus 120 mg (0.5 mmol) 52h in 25 ml Isooctan wird 1 h auf 200° erhitzt. Nach Auftrennung des Thermolysegemisches mit präp. DC enthält die Fraktion $R_F = 0.4$ 60 mg eines Gemisches cis- und trans-3-(2'-(Methoxycarbonyl)propen-(1')-yl)-2-phenyl-2,3-dihydrofuran (66h und 67h) (46% und 4%).

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 7

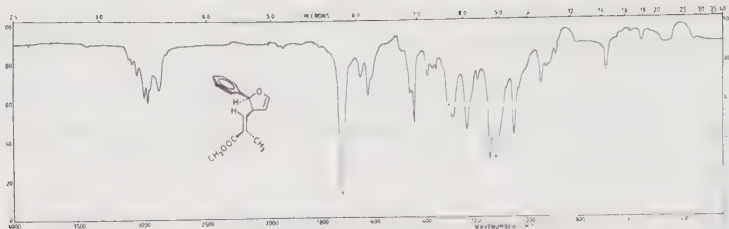


Abb. 110 IR-Spektrum des Thermolysegemisches von 52h

IR (CCl₄): 3040, 2980, 2960, 2870, 1720, 1615, 1455, 1435, 1305, 1285, 1230, 1145, 1120, 1050, 945, 645 cm⁻¹.

53h:

Eine Lösung von 220 mg (0.9 mmol) 53h in 40 ml Isooctan wird im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 200° erhitzt. Die Isomerisierungsprodukte werden säulenchromatographisch aufgetrennt (20 x 2 cm, Al₂O₃, Cyclohexan).

1. Fraktion: 20 mg Thermolysegemisch, welches etwa 10 mg (4.5%) 3-Methoxycarbonyl-2-phenyl-3-methyl-2,3-dihydrooxepin (98) enthält.
2. Fraktion: 110 mg eines Gemisches aus 27% cis-Dihydrofuran 66h und 27% trans-Dihydrofuran 67h.

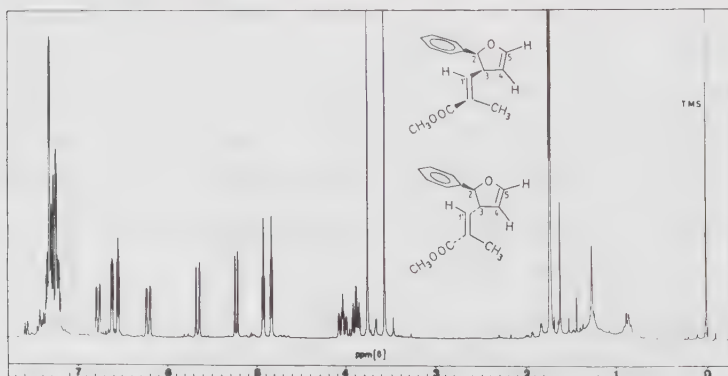


Abb. 111 ¹H-NMR-Spektrum von 66h und 67h

Thermolyse der Butadienyl-spirooxirane 117 und 118

117c:

Die Lösung aus 160 mg (0.6 mmol) 117c in 30 ml absolutem Isooctan wird 1 h auf 160° erwärmt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum liefert die präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) 140 mg (87.5%) eines Gemisches von cis- und trans-3-(2'-(Methoxycarbonyl)-vinyl)-2-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-benzofuran (126c und 127c) (80.5%:7%). $R_F=0.75$

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 13

Da die Verbindungen sehr instabil sind, werden sie sofort oxidativ in das Furan 128c überführt (s.u.).

118c:

In einem zugeschmolzenen Glasrohr werden 100 mg (0.4 mmol) 118c in 20 ml Isooctan 1.5 h auf 180° erhitzt. Nach schichtchromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden zwei Fraktionen isoliert:

$R_F=0.55$ 20 mg Oxiran 118c

$R_F=0.75$ 60 mg (75%) eines Gemisches aus 68% 3-Methoxycarbonyl-2-phenyl-5a,6,7,8,9,9a-hexahydro-benz[b]oxepin (129c) und 7% trans-Dihydrofuran 127c

¹H-NMR-Spektrum von 129c siehe Seite 86

117e:

Eine Lösung von 300 mg (1 mmol) 117e in 45 ml absolutem Isooctan wird 1 h auf 180° erhitzt. Nach präparativer DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 80 mg einer stark verunreinigten Fraktion isoliert, welche etwa 20 mg (7%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2' (E)-phenyl)-2,3,4,5,6,7-hexahydro-benzofuran (126e) enthält. $R_F=0.75$

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 13

Versuche der thermischen Isomerisierung des Oxirans 118e

a) 200 mg (0.7 mmol) des Oxiran 118e werden in 40 ml Isooctan in einem Bombenrohr 1 h auf 180° erhitzt. Nach schichtchromatographischer Auftrennung des Reaktionsgemisches isoliert man 180 mg (90%) des Alkohols 131. $R_F=0.35$

Diese Verbindung wird ebenfalls nach Lösen von 118e in Tetrachlorkohlenstoff erhalten (Beschreibung s.u.).

b) 300 mg (1 mmol) 118e werden in 30 ml wasserfreiem Benzol gelöst und durch eine Thermolysesäule bei Temperaturen von 320°, 350° und 420° getropft. ¹H-NMR-spektroskopisch läßt sich im Reaktionsgemisch keine definierte Substanz nachweisen.

c) 150 mg (0.5 mmol) 118e werden bei einem Druck von 10⁻⁴ Torr und einer Temperatur von 100° verdampft und durch eine jeweils 450°, 500° und 550° heiße Zone geleitet. Die Kontaktzeit bei der Blitz-Pyrolyse beträgt ca. 0.1 Sekunden. Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie wird keine definierte Substanz nachgewiesen.

1-(3' (E)-Phenyl-1' (E)-propenyliden)-2-benzyl-ol-cyclohexen-(2) (131)

Jeweils 300 mg (1 mmol) der Oxirane 117e und 118e werden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt Isolierung des Produktes mit Hilfe der Säulenchromatographie (40 x 2 cm, SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1). Mit der ersten Fraktion werden jeweils 250 mg (83%) des Alkohols 131 isoliert.

Schmp. 107°C (Methanol)

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 89

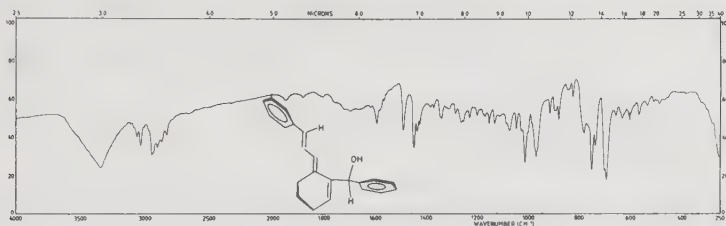


Abb. 112 IR-Spektrum von 131

IR (KBr): 3340, 3030, 2960, 2950, 2900, 2860, 1595, 1490, 1450, 1435, 1010, 970, 880, 785, 755, 750, 705, 695 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 342 (25900, sh), 327 (36300), 313 (30000, sh), 247 (5500, sh), 240 (7700), 233 nm (7100, sh).

C₂₂H₂₂O (302.4) Ber.C 87.38 Ber.H 7.29

Gef.C 87.01 Gef.H 7.51

MS (70eV): e/m = 302 (M⁺, 64.0), 284 (25.1), 211 (100), 193 (21.1), 165 (21.0), 141 (20.6), 133 (17.9), 117 (21.6), 115 (31.1), 105 (56.2), 91 (45.1), 77 (34.9).

117h:

500 mg (1.7 mmol) 117h in 60 ml Isooctan werden im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 200° erhitzt. Die Reinigung erfolgt durch präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

<u>R_F</u> =0.7	60 mg (12%) cis-3-(2'-(Methoxycarbonyl)propen-(1')-yl)-2-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-benzofuran (<u>126h</u>)
<u>R_F</u> =0.8	400 mg (80%) eines Gemisches aus cis-und trans-3-(2'-(Methoxycarbonyl)propen-(1')-yl)-2-phenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzofuran (<u>126h</u> und <u>127h</u>) (51% und 29%).

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 13

118h:

In einem zugeschmolzenen Glasrohr werden 200 mg (0.7 mmol) 118h in 40 ml absolutem Isooctan 1 h auf 200° erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Thermolysegemisch schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

<u>R_F</u> =0.7	15 mg (7.5%) cis-Dihydrofuran <u>126h</u>
<u>R_F</u> =0.8	135 mg eines Gemisches aus
	19% cis-3-Methoxycarbonyl-2-phenyl-3-methyl-2,3,6,7,8,9-hexahydro-benz[b]oxepin (<u>134</u>),
	22% trans-Dihydrofuran <u>127h</u> und
	19% cis-Dihydrofuran <u>126h</u> .

cis-3-Methoxycarbonyl-2-phenyl-3-methyl-2,3,6,7,8,9-hexahydro-benz[b]oxepin (134)

300 mg (1 mmol) eines chromatographisch gereinigten Thermolysegemisches des Oxirans 118h werden in 450 ml Ether gelöst und bei 15° 4 Stunden bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter).

Säulenchromatographie des Lösungsmittelrückstandes (40 x 2 cm, SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) liefert in der ersten Fraktion 45 mg des Dihydrooxepins 134 in reiner Form.

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 94

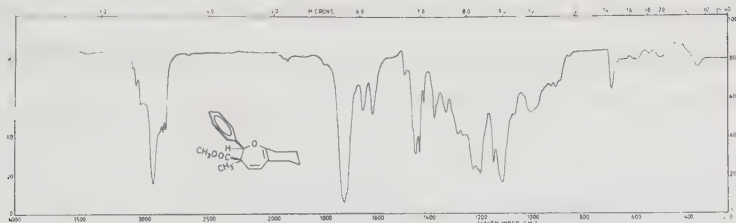


Abb. 113 IR-Spektrum von 134

IR (CCl₄): 3070, 3020, 2940, 2860, 1730, 1655, 1615, 1450, 1435, 1375, 1330, 1230, 1200, 1150, 1115, 690 cm⁻¹.

Belichtung des Dihydrooxepins 134

Eine Lösung von 30 mg (0.1 mmol) 134 in 300 ml Aceton wird bei 15° mit dem Licht eines Hg-Hochdruckbrenners bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach 3 h ist quantitativer Umsatz erreicht. Schichtchromatographische Aufarbeitung liefert das Tetrahydrofuran 135 als einzige identifizierbare Substanz (30%). $R_F=0.45$

Wegen der geringen Substanzmenge wurde 135 nicht weiter gereinigt.

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 97.

Oxidation der Dihydrofurane 66/67 und 126/127 zu den Furanen 69 und 128

Für die Darstellung der Furanen 69 und 128 werden Gemische der Diastereomeren 66/67 und 126/127 jeweils mit einem Moläquivalent Chloranil umgesetzt (in Vorversuchen wurde sichergestellt, daß aus beiden Isomeren stets das gleiche Produkt entsteht). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum trennt man die Furanen mittels präp. DC ab (SiO_2 , Ether:Petrolether=1:1)).

2-Phenyl-3-(vinyl-2',2'-dimethoxycarbonyl)-furan (69b)

400 mg (1.4 mmol) eines 1:1-Gemisches cis-und trans-Dihydrofuran (66b und 67b) ⁶⁰⁾ und 355 mg (1.4 mmol) Chloranil werden in 30 ml Brombenzol gelöst und 1 h auf 160° erhitzt. Danach werden 80 mg (16.5%) Furan (69b) erhalten ($R_F=0.73$).

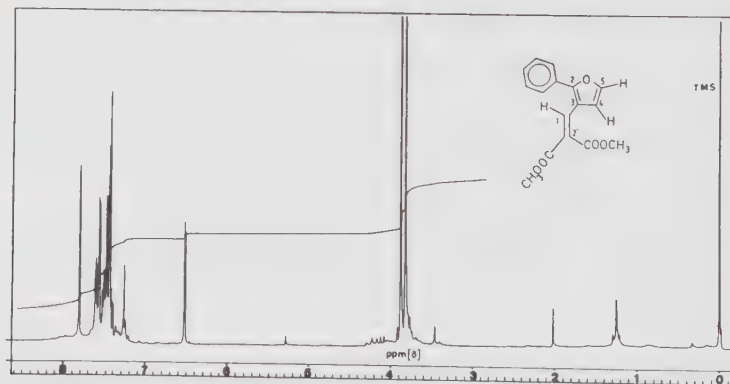


Abb. 114 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 69b (180 MHz)

$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 22

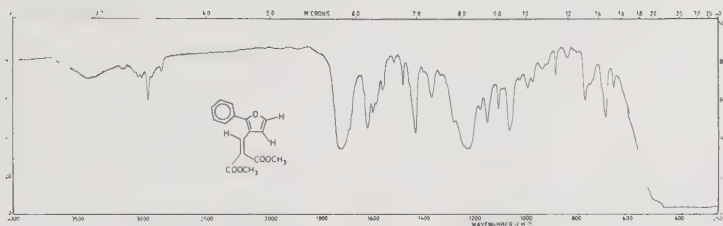


Abb. 115 IR-Spektrum von 69b

IR (CCl_4): 3030, 3000, 2950, 2850, 1725, 1625, 1600, 1590, 1515, 1485, 1435, 1370, 1290, 1230, 1155, 1105, 1070, 1000, 890, 770, 750, 690, 660 cm^{-1} .

MS (70 eV): e/m = 286 (M^+ , 20.4), 272 (10.8), 248 (16.5), 246 (16.9), 195 (22.2), 105 (25.7), 86 (47.8), 84 (68.0), 77 (16.5), 51 (31.4), 49 (100).

2-Phenyl-3-(ethyl-2',2'-dimethoxycarbonyl)-furan (68b)

230 mg (0.8 mmol) eines 1:1-Gemisches cis- und trans-Dihydrofuran (66b und 67b)⁶⁰⁾ werden in 20 ml Brombenzol gelöst und im zugeschmolzenen Glasrohr 1 h auf 200° erhitzt. Es werden isoliert:

$\underline{R_F} = 0.62$

110 mg (74.8%) Isomerisierungsprodukt 68b

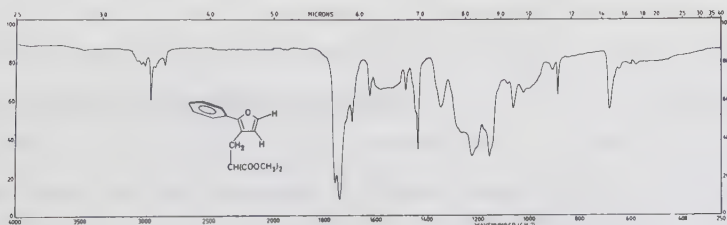


Abb. 115 IR-Spektrum von 68b

IR (CCl_4): 3030, 3000, 2980, 2850, 1760, 1740, 1690, 1625, 1485, 1450, 1435, 1350, 1225, 1200, 1155, 1060, 890, 690 cm^{-1} .

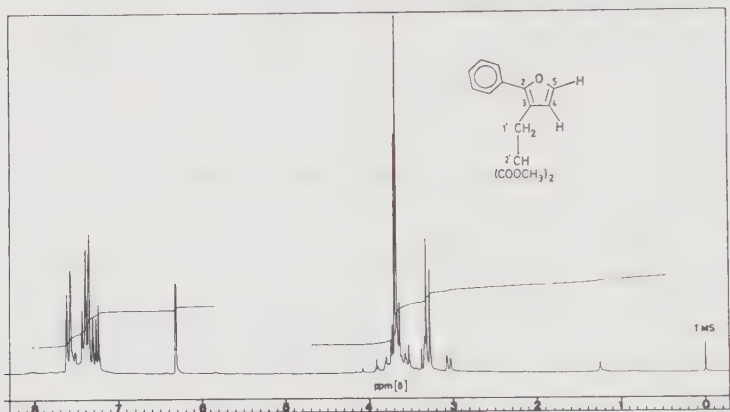


Abb. 116 ^1H -NMR-Spektrum von 68b (180 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.35 (5-H, d, $J_{4,5}$ = 1.9 Hz), 7.7-7.2 (Ar-H, 5H, m), 6.32 (4-H, d), 3.69 (OCH_3 , s), 3.67 (OCH_3 , s), 3.67 (2'-H, t, $J_{1',2'}$ = 7.5 Hz), 3.33 (1'-H, d).

MS (70eV): e/m = 288 (100, M^+), 228 (15.6), 197 (21.2), 169 (38.4), 157 (99.2), 141 (32.2), 129 (35.5), 128 (23.4), 115 (22.0), 77 (19.1), 59 (16.4).

2-Phenyl-3-(vinyl-2'-methoxycarbonyl)-furan (69c)

300 mg (1.3 mmol) eines 3:1-Gemisches von cis- und trans-Dihydrofuran (66c und 67c) und 320 mg (1.3 mmol) Chloranil werden in 20 ml Brombenzol 45 Minuten auf 130° erwärmt. Man erhält 120 mg (40.5%) des Furans 69c (R_F = 0.65). Sehr wenig kristalline Substanz wird aus Methanol bei -20° erhalten.

Schmp. 33° (Methanol)



Abb. 117 ^1H -NMR-Spektrum von 69c (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

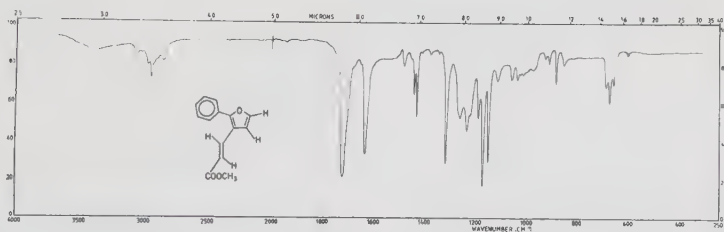


Abb. 118 IR-Spektrum von 69c

IR (KBr): 3060, 2980, 2970, 2860, 1725, 1640, 1450, 1440, 1320, 1265,
1240, 1190, 1170, 1150, 890, 690, 680, 660 cm^{-1} .

2-Phenyl-3-(vinyl-2'-phenyl)-furan (69e)

120 mg (0.5 mmol) eines Gemisches aus 68% 66e und 32% 67e werden in 10 ml Brombenzol mit 130 mg (0.5 mmol) Chloranil versetzt und 45 Minuten in einem Ölbad auf 130° erwärmt.

Danach werden 90 mg (75%) 69e als Öl isoliert. $R_F=0.81$

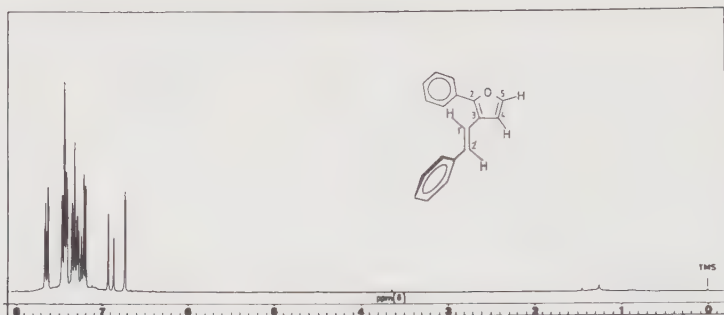


Abb. 119 ^1H -NMR-Spektrum von 69e (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

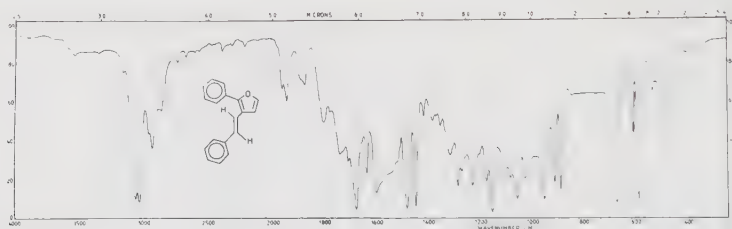


Abb. 120 IR-Spektrum von 69e

IR (CCl_4): 3060, 3040, 2930, 1740, 1680, 1635, 1600, 1480, 1450, 1285, 1230, 1165, 1155, 1060, 950, 910, 890, 625, 590 cm^{-1} .

2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-methoxy-phenyl)-furan (69f)

550 mg (2 mmol) eines 3:1-Gemisches aus cis- und trans-Dihydrofuran (66f und 67f) werden mit 490 mg (2 mmol) Chloranil in 40 ml Brombenzol 45 Minuten in einem 130° warmen Ölbad erwärmt. Man isoliert 85.5% des Produktes 69f. $R_F=0.71$

Schmp. 79° (Methanol)

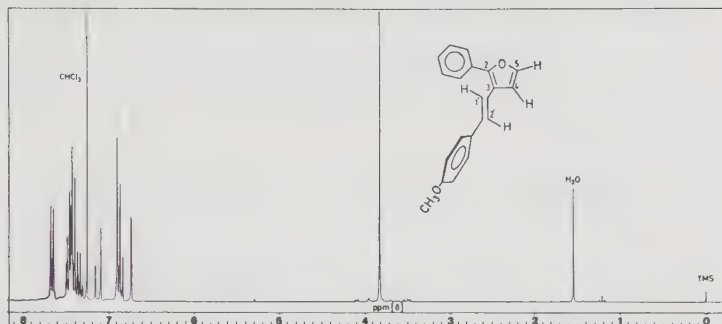


Abb. 121 ^1H -NMR-Spektrum von 69f (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

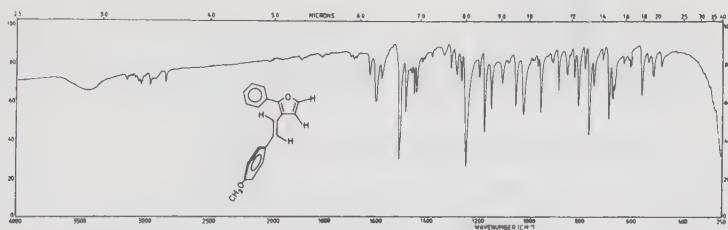


Abb. 122 IR-Spektrum von 69f

IR (KBr): 3140, 3080, 3060, 3040, 2960, 2840, 1630, 1600, 1510, 1490,
1455, 1445, 1250, 1180, 1150, 1060, 1040, 960, 890, 810,
770, 695, 680, 570 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 328 (27500), 312 (24300,sh), 270 (24700),
262 (21500,sh), 253 (10500,sh), 222 nm(16400,sh).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (276.3) Ber.C 82.58 Ber.H 5.84
Gef.C 82.73 Gef.H 5.63

2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-nitro-phenyl)-furan (69g)

Ein Reaktionsgemisch aus 150 mg (0.5 mmol) cis- und trans-Dihydrofuran (66g: 68% und 67g: 32%) und 130 mg (0.5 mmol) Chloranil in 10 ml Brombenzol wird 45 Minuten auf 130° erwärmt. Man erhält 100 mg (82%) Furan 69g ($R_F=0.78$).
Schmp. 127°C (Methanol)

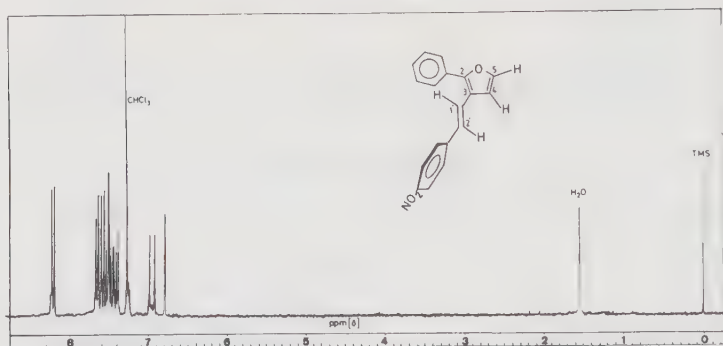


Abb. 123 ^1H -NMR-Spektrum von 69g (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

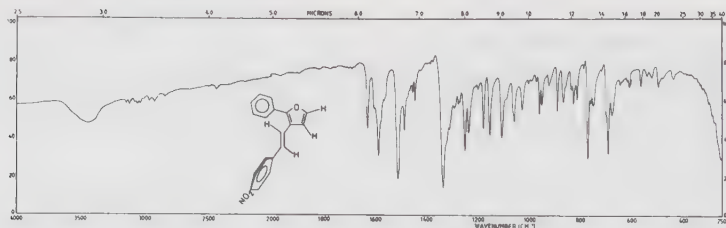


Abb. 124 IR-Spektrum von 69g

IR (KBr): 3140, 3120, 3060, 2960, 1630, 1590, 1510, 1485, 1335, 1250, 1235, 1180, 1150, 1060, 1030, 960, 950, 890, 870, 830, 810, 770, 750, 695, 680 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 382 (19800), 292 (15600), 270 (13300,sh),
263 (12700,sh), 242 (13900), 230 nm (12300,sh).

$C_{18}H_{13}NO_3$ (291.3) Ber.C 74.21 Ber.H 4.50 Ber.N 4.81
Gef.C 74.03 Gef.H 4.26 Gef.N 4.71

2-Phenyl-3-(propen-(1')-yl-2'-methoxycarbonyl)-furan (69h)

Ein Reaktionsgemisch aus 350 mg (1.4 mmol) cis- und trans-Dihydrofuran (66h:67h=2:1) und 350 mg (1.4 mmol) Chloranil in 30 ml Brombenzol wird 45 Minuten auf 130° erhitzt. Nach Aufarbeitung isoliert man 160 mg (50%) Furan 69h (R_F =0.6).

Schmp. 122°C (Methanol)

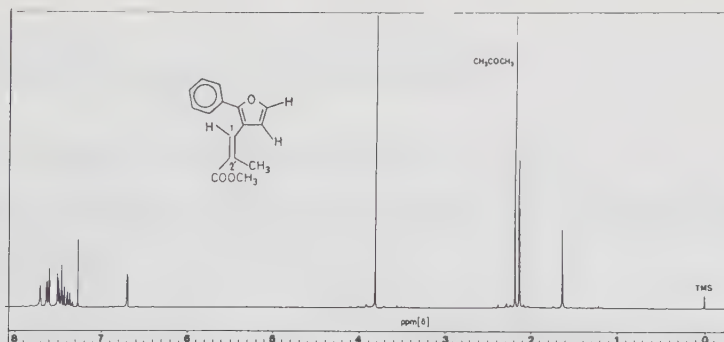


Abb. 125 ^1H -NMR-Spektrum von 69h (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 312 (12400), 297 (10000,sh), 244 (12600),
236 (12500), 228 nm (11300,sh).

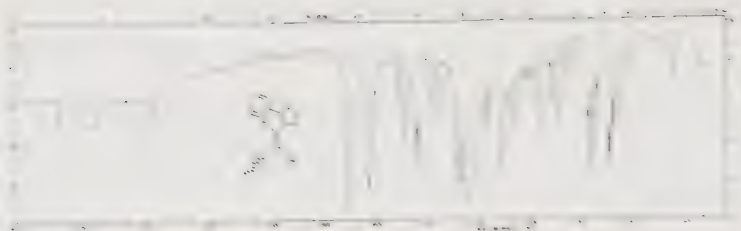


Abb. 126 IR-Spektrum von 62h

IR (KBr): 3165, 3140, 3070, 3000, 2960, 2930, 1710, 1630, 1520, 1495, 1450, 1435, 1385, 1360, 1290, 1270, 1240, 1170, 1120, 1060, 960, 920, 890, 860, 780, 770, 760, 740, 700, 690, 680 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (242.3) Ber.C 74.36 Ber.H 5.82
Gef.C 74.56 Gef.H 5.68

3-(2'-(Methoxycarbonyl)vinyl)-2-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzofuran (128c)

400 mg (1.4 mmol) eines Gemisches der beiden diastereomeren Dihydrofurane (126c:127c=11.5:1) und 346 mg (1.4 mmol) Chloranil werden in 30 ml Brombenzol gelöst und 45 Minuten auf 130° erwärmt. Es werden 210 mg (50%) Furan 128c isoliert ($R_F=0.4$)

Schmp. 134°C (Ether/Petrolether)



Abb. 127 ^1H -NMR-Spektrum von 128c (250 MHz)

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 22

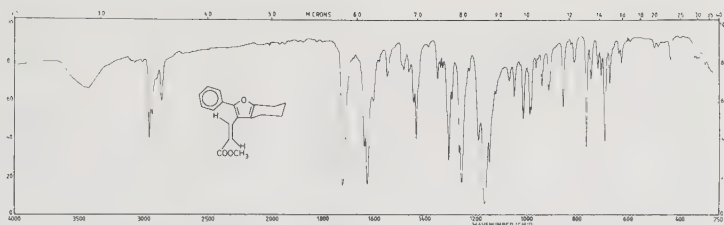


Abb. 128 IR-Spektrum von 128c

IR (KBr): 3070, 3000, 2950, 2930, 2865, 1720, 1640, 1625, 1600, 1550,
1445, 1435, 1350, 1305, 1295, 1265, 1255, 1190, 1165, 1150,
1050, 1015, 990, 985, 940, 920, 860, 770, 750, 710, 700 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 335 (13500), 260 (20100), 240 (15400),
232 nm (14400, sh).

C₁₈H₁₈O₃ (282.3) Ber.C 76.60 Ber.H 6.38
Gef.C 76.44 Gef.H 6.18

3-(2'-(Methoxycarbonyl)propen-(1')-yl)-2-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-
benzofuran (128h)

In 30 ml Brombenzol werden 410 mg (1.4 mmol) eines Gemisches aus
cis- und trans-Dihydrofuran (126h:127h=2:1) und 338 mg (1.4 mmol)
Chloranil gelöst und 45 Minuten auf 130° erwärmt. Nach Aufarbeitung
erhält man 260 mg (64%) Furan 128h (R_F=0.75).

Schmp. 99°C (Methanol)

UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 325 (10600), 276 (12600, sh), 263 (14800),
228 nm (14700).

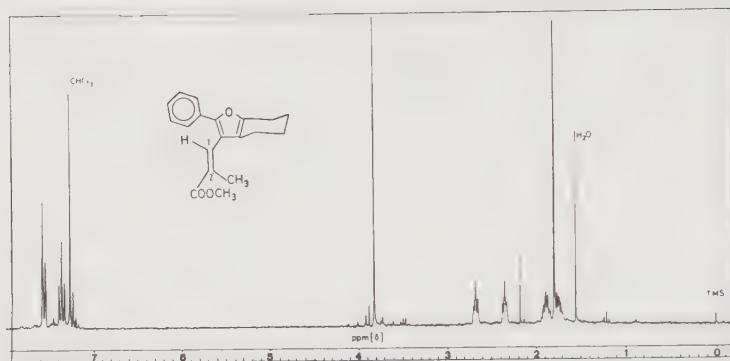


Abb. 129 ^1H -NMR-Spektrum von 128h (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22

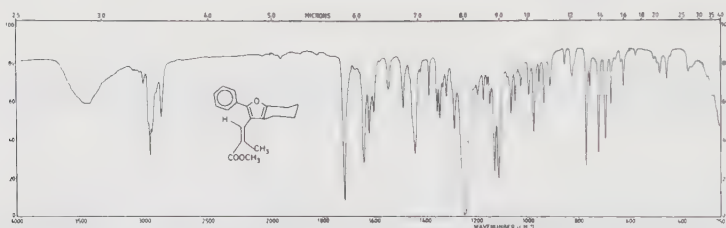


Abb. 130 IR-Spektrum von 128h

IR (KBr): 3000, 2960, 2950, 2930, 2860, 1715, 1640, 1620, 1600, 1540, 1485, 1440, 1385, 1355, 1340, 1320, 1290, 1250, 1150, 1130, 1115, 1100, 1075, 1050, 1000, 975, 940, 830, 775, 725, 700, 680, 630 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (296.4) Ber.C 77.00 Ber.H 6.80
Gef.C 76.85 Gef.H 6.76

Darstellung der Diels-Alder-Addukte

Umsetzung von 70c mit N-Phenyltriazolindion

Zu der Lösung aus 230 mg des Thermolysegemisches von 53c in 15 ml Aceton, welches ca. 30 mg (0.13 mmol) Dihydrooxepin 70c enthält, werden 23 mg (0.13 mmol) NPTD in 5 ml Aceton gegeben. Nach 15 Minuten ist die Reaktionslösung entfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit präp. DC aufgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.65$ 190 mg (95%) cis-und trans-Dihydrofuran (66c und 67c)

$R_F=0.02$ 50 mg (94%) Diels-Alder-Addukt 74c

Schmp. 165°C (Methanol)

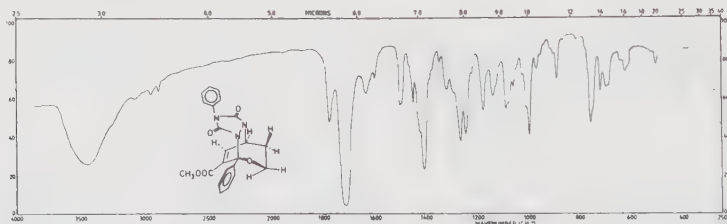


Abb. 131 IR-Spektrum von 74c

IR (KBr): 2970, 2890, 1775, 1735, 1720, 1710, 1510, 1500, 1495, 1450, 1425, 1410, 1305, 1265, 1245, 1175, 1140, 1090, 1075, 1010, 995, 890, 760, 750, 720, 700 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 9

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 262 (3200,sh), 218 nm (19300,sh).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5$ (405.4)

Ber.C 65.18 Ber.H 4.72 Ber.N 10.36

Gef.C 64.80 Gef.H 4.31 Gef.N 10.14

Umsetzung von 70d mit N-Phenyltriazolindion

120 mg eines Gemisches aus 60 mg Dihydrofuran 67d und 60 mg (0.3 mmol) Dihydrooxepin 70d werden in 5 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung von 57.4 mg (0.3 mmol) NPTD in 5 ml Aceton versetzt. Nach 10 Minuten erfolgt Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Aufnahme des Reaktionsgemisches in Methanol. Innerhalb weniger Minuten scheidet sich das Addukt 74d ab. Dieses wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 40 mg (34%) Addukt 74d

Die vereinigten Mutterlaugen werden eingedampft und mit präparativer DC aufgetrennt (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

R_F =0.4 50 mg (83%) zurückgewonnenes Dihydrofuran 67d

R_F =0.05 55 mg (47%) Addukt 74d

Schmp. 231°C (Methanol)

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 9

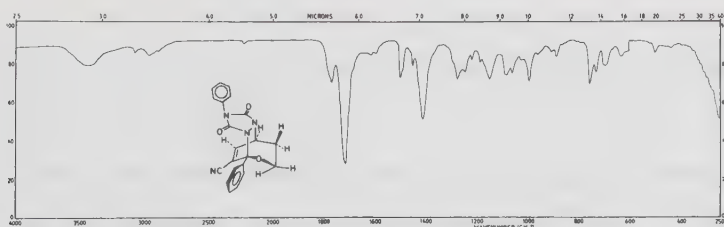


Abb. 132 IR-Spektrum von 74d

IR (KBr): 3070, 2960, 2220, 1770, 1715, 1500, 1410, 1280, 1245, 1150, 1090, 1060, 995, 760, 735, 700 cm⁻¹.

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ)= 290 (4800), 222 nm (9800,sh).

$C_{21}H_{16}N_4O_3$ (372.4)	Ber.C 67.73	Ber.H 4.33	Ber.N 15.05
	Gef.C 66.13	Gef.H 4.01	Gef.N 14.55

Umsetzung von 70e mit N-Phenyltriazolindion

Zu 430 mg des Thermolysegemisches von 53e, welches 75 mg (0.3 mmol) Dihydrooxepin 70e enthält, in 10 ml wasserfreiem Aceton werden 53 mg (0.3 mmol) NPTD in 5 ml Aceton gegeben. Innerhalb von 15 Minuten fällt das Diels-Alder-Addukt 74e aus der Reaktionslösung aus. Dieses wird abfiltriert und zweimal mit je 10 ml Aceton gewaschen.

Ausbeute: 128 mg (100%) Addukt 74e

Sublp. 245°

¹H-NMR-Daten siehe Tabelle 9

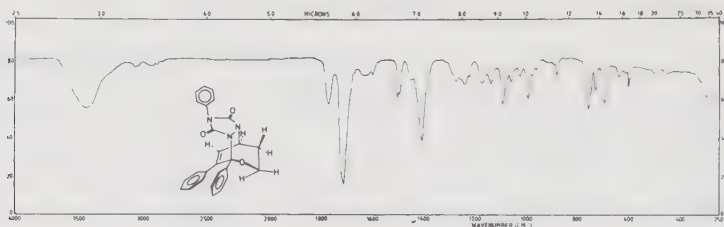


Abb. 133 IR-Spektrum von 74e

IR (KBr): 3050, 3025, 2930, 2880, 1770, 1710, 1510, 1500, 1490, 1405, 1305, 1270, 1240, 1160, 1140, 1090, 990, 880, 760, 730 cm⁻¹.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}$ (ϵ) = 266 (2400,sh), 245 (8700,sh), 222 nm (17100,sh)

C₂₆H₂₁N₃O₃ (423.5) Ber.C 73.74 Ber.H 5.00 Ber.N 9.92

Gef.C 73.58 Gef.H 5.01 Gef.N 9.75

MS (70eV): e/m = 423 (M⁺, 100), 274 (22.0), 248 (55.9), 222 (32.4), 201 (20.3), 193 (21.9), 178 (23.7), 146 (27.0), 119 (20.3), 105 (27.6), 91 (20.3), 77 (21.9).

Umsetzung von 70f mit N-Phenyltriazolindion

380 mg eines Thermolysegemisches des Oxirans 53f, welches 70 mg (0.25 mmol) Dihydrooxepin 70f enthält, werden in 10 ml Aceton gelöst und mit 45 mg (0.25 mmol) NPTD in 5 ml Aceton versetzt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.55$ 300 mg (97%) cis- und trans-Dihydrofuran (66f und 67f)

$R_F=0.02$ 110 mg (96%) Diels-Alder-Addukt 74f

Schmp. 168°C (Methanol)

$^1\text{H-NMR}$ -Daten siehe Tabelle 9

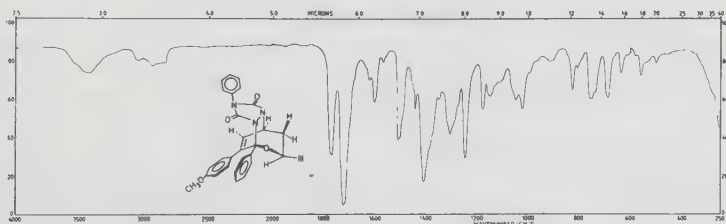


Abb. 134 IR-Spektrum von 74f

IR (KBr): 3060, 3000, 2900, 1770, 1725, 1715, 1605, 1510, 1505, 1410, 1385, 1305, 1250, 1180, 1050, 1025, 830, 760, 750, 740, 690, 640, 560 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 289 (4000, \text{sh}), 268 (10600, \text{sh}), 260 (11400), 222\text{ nm} (26000, \text{sh})$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ (453.5) Ber.C 71.51 Ber.H 5.11 Ber.N 9.27
Gef.C 70.66 Gef.H 4.92 Gef.N 9.03

Umsetzung von 98 mit N-Phenyltriazolindion

20 mg eines Produktgemisches, welches etwa 10 mg (0.04 mmol) Dihydro-oxepin 98 enthält, werden in 3 ml absolutem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 7 mg (0.04 mmol) NPTD in 2 ml Aceton versetzt. Nach 10 Minuten erfolgt Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und schichtchromatographische Abtrennung (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) des Diels-Alder-Adduktes 100.

R_F =0.05 15 mg (87.2%) Addukt 100

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 68

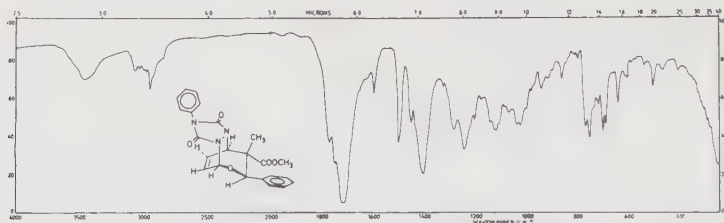


Abb. 135 IR-Spektrum von 100

IR (CCl_4): 3070, 3040, 2950, 1770, 1750, 1720, 1600, 1505, 1455,
1410, 1290, 1250, 1120, 1040, 1025, 945, 860, 770, 750,
700, 690, 640, 540 cm^{-1} .

Umsetzung von 129c mit N-Phenyltriazolindion

60 mg eines Thermolysegemisches des Oxirans 118c, welches 54 mg (0.26 mmol) Dihydrooxepin 129c enthält, werden in 5 ml absolutem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 35 mg (0.26 mmol) NPTD in 5 ml Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Addukt schichtchromatographisch abgetrennt (SiO_2 , Ether:Petrolether=1:1).

$R_F = 0.05$ 85 mg (94.5%) Diels-Alder-Addukt 130c

Schmp. 247°C (Methanol)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 87

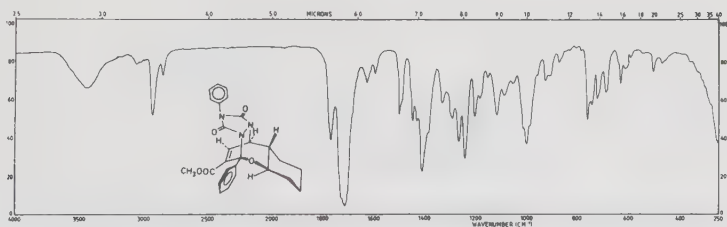


Abb. 136 IR-Spektrum von 130c

IR (KBr): 2860, 2760, 1770, 1620, 1500, 1450, 1410, 1305, 1270, 1245, 1120, 1020, 1005, 750 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 259\text{ nm}$ (2000).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$ (459.5) Ber.C 67.97 Ber.H 5.45 Ber.N 9.15

Gef.C 67.80 Gef.H 5.27 Gef.N 8.92

Umsetzung von 134 mit N-Phenyltriazolindion

Die Lösung aus 123 mg eines Thermolysegemisches des Oxirans 118h in 10 ml Aceton, welches 38 mg (0.1 mmol) Dihydrooxepin 134 enthält, wird mit 22.4 mg (0.1 mmol) NPTD in 10 ml Aceton versetzt. Nach 10 Minuten wird von der farblosen Lösung das Aceton im Vakuum abdestilliert und das Produkt auf DC-Platten abgetrennt (SiO₂, Cyclohexan: Ether=1:1).

R_F =0.7 85 mg Gemisch der Dihydrofurane (126h und 127h)

R_F =0.05 55 mg (90.8%) Diels-Alder-Addukt 136

Schmp. 144° (Methanol)

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 97

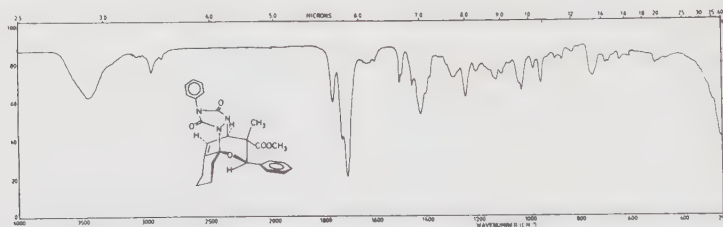


Abb. 137 IR-Spektrum von 136

IR (KBr): 2950, 2930, 2860, 1765, 1735, 1705, 1700, 1600, 1510, 1500, 1455, 1420, 1400, 1375, 1310, 1295, 1245, 1180, 1030, 950, 750, cm⁻¹.

UV (Ethanol): $\lambda_{max}(\epsilon)$ = 249 nm (4100,sh).

C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O ₅ (473.5)	Ber.C 68.49	Ber.H 5.75	Ber.N 8.87
	Gef.C 68.31	Gef.H 5.56	Gef.N 8.69

Thermolysen der (o-vinyl)-Styroxide und Styryloxirane

2,3-Di-methoxycarbonyl-benz[e]-2,9-dihydrooxepin (162)

200 mg (0.8 mmol) des Oxirans 158 werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst und durch eine 420° heiße Thermolysesäule getropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Auftrennung des Reaktionsgemisches mit präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 80 mg (40%) Dihydrobenzoxepin 162 isoliert ($R_F=0.15$).

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 112

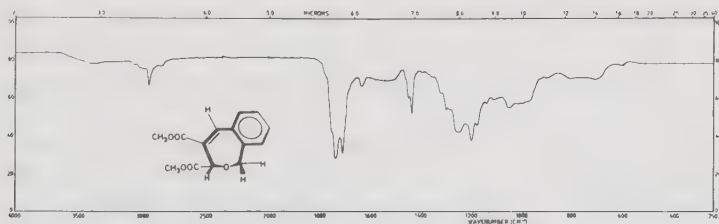


Abb. 138 IR-Spektrum von 162

IR (CCl₄): 3000, 2955, 2850, 1755, 1740, 1710, 1635, 1450, 1435, 1325, 1300, 1250, 1200, 1180, 1140, 1050, 970, 900, 810 cm⁻¹.

MS (70eV): e/m= 262 (M⁺, 4.8), 203 (100), 175 (15.9), 143 (35.2), 135 (11.7), 131 (14.7), 118 (26.5), 116 (23.1), 115 (72.5), 91 (11.7), 63 (12.1), 59 (23.6).

2-Cyan-3-methoxycarbonyl-2-phenyl-benz[e]-2,9-dihydrooxepin (163)

130 mg (0.5 mmol) des Oxirans 159 werden in 30 ml Isooctan 3 h auf 210° erhitzt. Das Lösungsmittel destilliert man im Vakuum ab und trennt schichtchromatographisch auf (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

Man erhält 50 mg (38%) Dihydrooxepin 163 ($R_F=0.3$).

Schm. 162°C (Ether)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 115

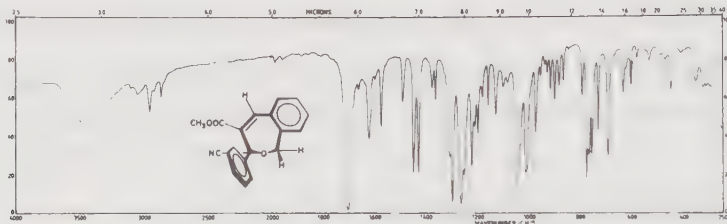


Abb. 139 IR-Spektrum von 163

IR (KBr): 3060, 2960, 2870, 1705, 1625, 1575, 1490, 1450, 1430, 1365, 1310, 1300, 1265, 1255, 1225, 1200, 1130, 1045, 1015, 975, 920, 900, 885, 870, 795, 780, 770, 735, 695, 640, 505 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 287 (21200), 228 (17400, sh), 223 nm (18700).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (305.3)	Ber.C 74.75	Ber.H 4.92	Ber.N 4.59
	Gef.C 75.05	Gef.H 4.83	Gef.N 4.98

Thermolyse des Oxirans 160

100 mg (0.3 mol) des Oxirans 160, gelöst in 10 ml wasserfreiem Benzol, werden durch eine 400° heiße Thermolysesäule getropft. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand schichtchromatographisch aufgetrennt. Neben mehreren Fraktionen nicht identifizierbarer Substanzen werden jeweils 20 mg (20%) von zwei Verbindungen isoliert.

$R_F=0.25$ 1,1-Di-methoxycarbonyl-2-(o-carboxy)-phenyl-cis-3-phenyl-cyclopropan (178)

$R_F=0.35$ nicht identifizierte Verbindung

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 178 siehe Seite 119

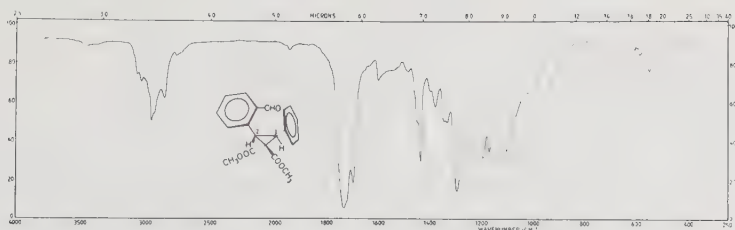


Abb. 140 IR-Spektrum von 178

IR (CCl_4): 3060, 3030, 2980, 2860, 1730, 1700, 1450, 1435, 1380, 1350, 1295, 1170, 1120 cm^{-1} .

2-Methoxycarbonyl-7-phenyl-benz[c]-2,9-dihydrooxepin (197)

200 mg (0.7 mmol) des Oxirans 189 werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 390° durch das Thermolyserrohr getropft. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch schichtchromatographisch aufgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F = 0.35$ 140 mg (70%) 2,9-Dihydrooxepin 197

Schmp. 119°C (Ether)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 128

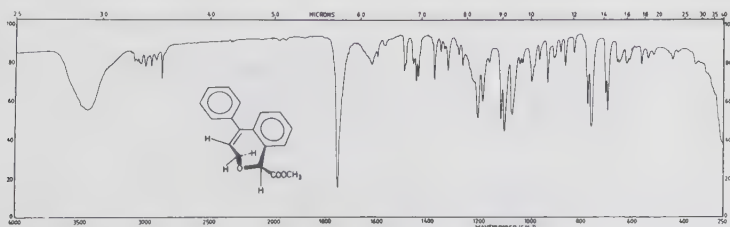


Abb. 141 IR-Spektrum von 197

IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 3000, 2950, 2910, 2870, 1755, 1750, 1745,
1495, 1485, 1460, 1455, 1440, 1375, 1325, 1205, 1190, 1115,
1105, 1020, 1000, 935, 815, 780, 765, 710, 700 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 259 (10900), 236 nm (19700).

MS (70eV): m/z = 280 (M^+ , 22.4), 221 (100), 220 (96.6), 203 (42.1),
192 (45.9), 191 (59.5), 188 (40.6), 165 (23.5), 115
(44.8), 89 (33.9).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (280.3) Ber.C 77.12 · Ber.H 5.75
 Gef.C 77.01 Gef.H 5.71

syn- und anti-2-Methoxycarbonyl-benz[c]-norbornadienyl[e]-2,12-
dihydrooxepin (198a und 198b)

Die Lösung aus 300 mg eines Rohgemisches, welches zu 60% das Oxiran
190 (180 mg, 0.7 mmol) enthält in 30 ml wasserfreiem Benzol läßt
man bei 400° durch das Thermolyserohr tropfen. Nach Abdestillieren
des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand schichtchromatographisch
aufgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

R_F = 0.10 40 mg (22%) syn-Dihydrooxepin 198a

R_F = 0.15 40 mg (22%) anti-Dihydrooxepin 198b

198a:

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 170.97, 155.85, 145.51, 142.37, 141.42, 135.90,
135.67, 128.64, 126.26, 125.80, 125.55, 79.27, 73.11,
70.30, 54.04, 52.36, 52.18.

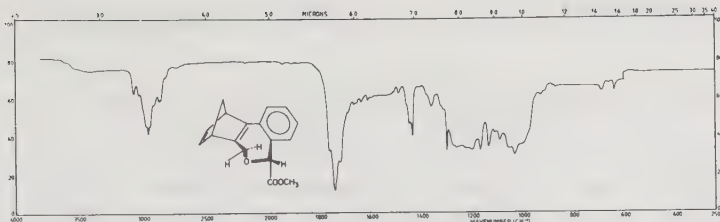


Abb. 142 IR-Spektrum von 198a

IR (CCl_4): 3075, 3040, 2980, 2960, 2870, 1770, 1745, 1450, 1440,
1360, 1300, 1280, 1200, 1170, 1135, 1090, 1050, 1030 cm^{-1} .

MS (70eV): $e/m = 268 (\text{M}^+, 28.5)$, 209 (90.4), 208 (37.6), 207 (23.6),
202 (39.2), 195 (47.0), 181 (51.0), 179 (78.1), 178
(46.9), 167 (56.0), 166 (47.0), 165 (100), 152 (43.3),
131 (21.0), 128 (21.0), 115 (55.7), 105 (26.8), 91
(26.2), 89 (30.3), 77 (46.4), 66 (57.9).

198b:

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 131

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 170.92$, 153.33, 145.51, 143.41, 141.86, 136.23,
135.39, 128.66, 127.39, 126.34, 126.01, 79.89, 79.31,
72.09, 53.43, 52.79, 52.18.

IR (CCl_4): 3070, 3030, 2980, 2960, 2940, 2910, 2875, 2860, 1765,
1745, 1720, 1490, 1450, 1435, 1360, 1300, 1265, 1200,
1170, 1135, 1090, 1060, 1035, 1000, 690, 635 cm^{-1} .

MS (70eV): $e/m = 268 (\text{M}^+, 37.1)$, 209 (100), 208 (39.7), 202 (68.7),
191 (29.6), 181 (36.3), 179 (75.8), 178 (52.9), 167
(33.1), 166 (39.0), 165 (82.0), 152 (39.5), 143 (27.0),
131 (24.6), 115 (73.0), 105 (32.3), 91 (21.7), 89
(38.6), 77 (51.5), 71 (40.1), 66 (44.4).

2-Methoxycarbonyl-dibenz[c,e]-2,11-dihydrooxepin (199)

85 ml einer benzolischen Lösung von 850 mg (3.3 mmol) des Oxirans 191 werden durch ein 440° heißes Thermolyserohr getropft. Das Lösungsmittel wird von Thermolysegemisch im Vakuum abdestilliert und das Produkt schichtchromatographisch abgetrennt (SiO₂, Cyclohexan: Ether=1:1). In einer Ausbeute von 320 mg (38%) wird das Dihydrooxepin 199 isoliert ($R_F=0.15$).

Schmp. 116° (Methylenchlorid/Petrolether)

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 132

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171.71 (C=O), 140.55/140.40 (C-d/C-e), 134.92/132.59 (C-f/C-c), 129.75/129.53/129.30/129.29/128.64/128.46/128.12/127.60 (C-3 - C-10), 76.68 (C-2), 67.73 (C-11), 52.04 (OCH₃).

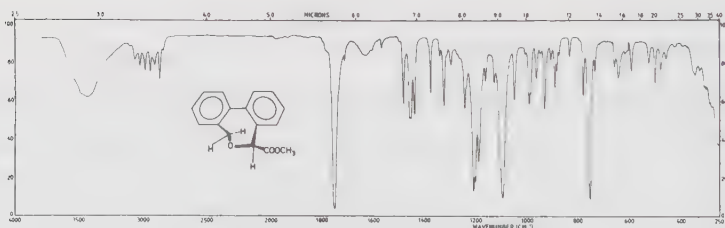


Abb. 143 IR-Spektrum von 199

IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 2960, 2870, 1750, 1430, 1455, 1440, 1375, 1325, 1245, 1210, 1200, 1190, 1095, 1050, 995, 990, 930, 890 cm⁻¹.

MS (70eV): m/z = 254 (M^+ , 59.1), 196 (100), 159 (79.6), 194 (28.3), 168 (58.3), 167 (76.5), 166 (74.4), 165 (73.6), 152 (76.5), 115 (14.9), 82 (17.1).

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 249 \text{ nm} (15400)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (254.3)

Ber.C 75.58 Ber.H 5.55

Gef.C 75.66 Gef.H 5.40

2-Phenyl-dibenz[b,f]-2,8,9,10,11,11a-hexahydrooxepin (200)

Eine Lösung aus 150 mg (0.54 mmol) 192 in 15 ml wasserfreiem Benzol wird bei 350° durch die Thermolysesäule getropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Pyrolysat mit Hilfe präp.DC aufgetrennt. (SiO_2 , Ether:Petrolether=1:1). Dabei werden 120 mg (80%) des Hexahydrooxepins 200 isoliert. ($R_F=0.65$).

Schmp. 113° (Ether)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 134

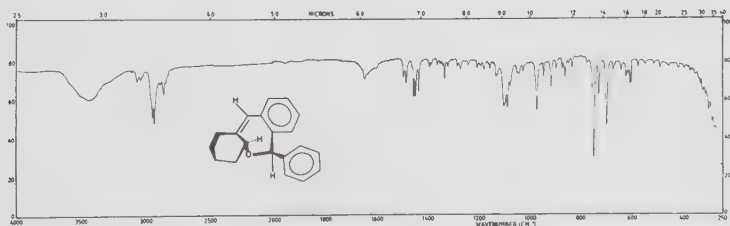


Abb. 144 IR-Spektrum von 200

IR (KBr): 3060, 3040, 2940, 2930, 2860, 1495, 1485, 1455, 1450, 1435, 1330, 1100, 1095, 1090, 1075, 970, 920, 750, 730, 705 cm^{-1} .

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 263 (16700)$, $225 \text{ nm} (20200, \text{sh})$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ (276.4)

Ber.C 86.92 Ber.H 7.29

Gef.C 86.51 Gef.H 7.34

Thermolyse des Oxirans 193

Die Lösung von 400 mg (1.4 mmol) (E)-Oxiran 193 in 40 ml wasserfrei-
em Benzol wird durch ein 350° heißes Thermolyserohr getropft. Das
Reaktionsgemisch wird anschließend schichtchromatographisch aufge-
trennt (SiO₂, Ether:Petrolether=1:1) ($R_F=0.65$). Es werden 230 mg
eines Gemisches von cis- und trans-2,3-Diphenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-
benzofuran (203 (40%) und 204 (17%)) isoliert. Nach mehrmonatigem
Stehenlassen dieses Gemisches bei -20° in Ether haben sich 25 mg
des cis-Dihydrofurans 203 kristallin abgeschieden.

Schmp. 64°C (Ether)

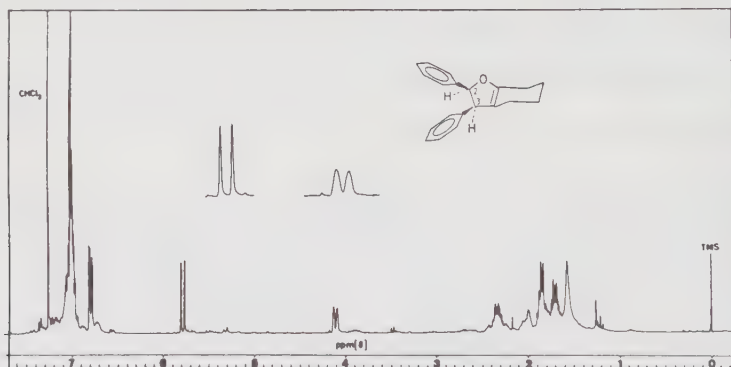


Abb. 145 ¹H-NMR-Spektrum von 203 (250 MHz)

¹H-NMR-Daten von 203 und 204 siehe Seite 136

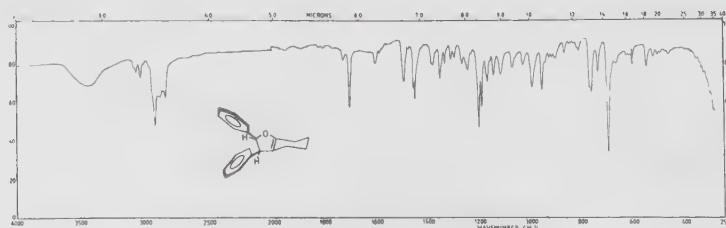


Abb. 146 IR-Spektrum von 203

IR (KBr): 3060, 3030, 2920, 2870, 2850, 2840, 1700, 1600, 1490, 1455,
1450, 1385, 1380, 1350, 1265, 1240, 1200, 1190, 1165, 1140,
1115, 1070, 1025, 990, 955, 770, 765, 740, 700, 550 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 266 (400, sh), 257 nm (700).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$ (276.4) Ber.C 86.96 Ber.H 7.25
Gef.C 86.91 Gef.H 7.22

2,3-Diphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-benzofuran (205)

Eine Lösung aus 300 mg (1.1 mmol) Dihydrofuran (203 und 204) und
267 mg (1.1 mmol) Chloranil in 20 ml Brombenzol wird 45 Minuten auf
130° erwärmt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abdestil-
liert und der Oxidationsrückstand mit präp. DC aufgetrennt (SiO_2 ,
Cyclohexan:Ether=1:1) (R_F =0.70). Es werden 170 mg (54.5%) Furan 205
erhalten.

Schmp. 105°C (Methanol)

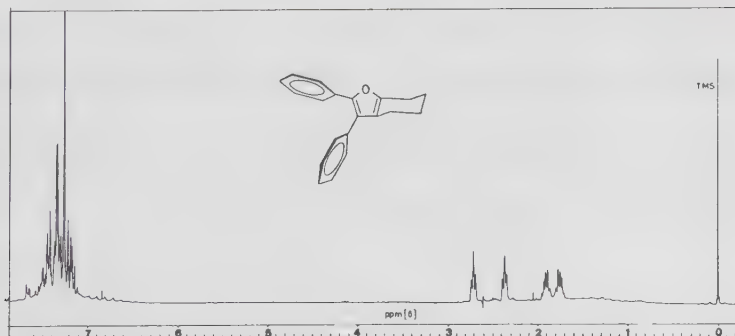


Abb. 147 ^1H -NMR-Spektrum von 205 (250 MHz)

^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 22 Seite 283

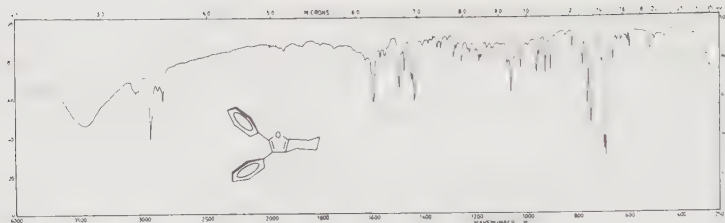


Abb. 148 IR-Spektrum von 205

IR (KBr): 3080, 3060, 3040, 2960, 2940, 2890, 2850, 1600, 1500, 1480, 1450, 1440, 1290, 1260, 1190, 1080, 1050, 1030, 965, 955, 910, 825, 785, 770, 760, 755, 715, 700, 670 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 303 (14400), 240 (14700, sh), 226 nm (17600, sh).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$ (274.4) Ber.C 87.56 Ber.H 6.61
 Gef.C 87.45 Gef.H 6.71

1-(1'(E)-Phenyl-methyliden)-2-benzyl-ol-cyclohexen-(2) (201)

Je 300 mg (1.1 mmol) der Oxirane (192 und 193) werden in 20 ml Tetra-chlorkohlenstoff gelöst und 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt mit präp. DC abgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) (R_F =0.50). Es werden 200 mg (66.7%) des Alkohols 201 erhalten.

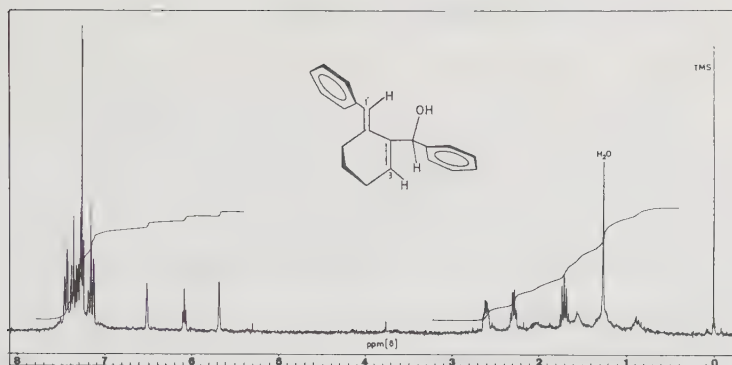


Abb. 149 ^1H -NMR-Spektrum von 201 (250 MHz)

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.55-7.15 (Ar-H, 10H, m), 6.55 (1'-H, m), 6.12 (3-H, t, $J_{3,4a}$ = 4.5 Hz, $J_{3,4b}$ = 4.5 Hz), 5.71 (1-H, m), 2.65-2.6 (2H, m), 2.35-2.25 (2H, m), 1.75-1.65 (2H, m).

1-(1'-(E)-Phenyl-methyliden)-2-benzyl-acetat-cyclohexen-(2) (202)

Zu der Lösung von 150 mg (0.5 mmol) 201 in 4 ml wasserfreiem Pyridin läßt man unter Eiskühlung 80 mg Acetanhydrid zutropfen. Nach Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur über 24 h erfolgt Abdestillieren des Pyridins und Acetanhydrids im Vakuum und chromatographische Abtrennung des Produktes (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) (R_F =0.40). Man isoliert 140 mg (77%) Acetat 202

Schmp. 76°C (Ethanol)

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 133

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 277 nm (21600).

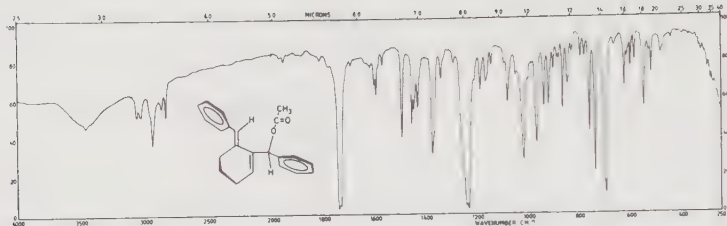


Abb. 150 IR-Spektrum von 202

IR (KBr): 3060, 3040, 2940, 2840, 1740, 1730, 1595, 1495, 1460, 1450,
1430, 1375, 1245, 1230, 1080, 1020, 970, 940, 920, 870,
760, 740, 700, 630, 550 cm^{-1} .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (318.4) Ber.C 82.99 Ber.H 6.96
 Gef.C 82.75 Gef.H 6.79

Thermolyse des Oxirans 217

150 mg (0.5 mmol) des Oxirans 217 in 20 ml Isooctan werden 2 h auf 210° erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Thermolyserückstand mit präp. DC aufgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.50$ 50 mg einer verunreinigten Fraktion, die etwa zu
40% 2,2-Diphenyl-2,3-dihydro-3-furancarbonsäure-
methylester (220) enthält.

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 144

9-Methoxycarbonyl-3-methoxy-3-phenyl-2-ethenyliden-9-acetat-
[2.2.1]-hept-5-en (195)

2.0 g verunreinigtes Reaktionsgemisch, welches 1.2 g (4.5 mmol) Oxiran 190 enthält, werden in 50 ml Methanol gelöst und eine Woche bei Raumtemperatur stehengelassen. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab und löst die Reaktionsprodukte in 50 ml wasserfreiem Pyridin. Unter Eiskühlung werden 500 mg Acetanhydrid zugetropft und die Lösung weitere 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids und Pyridins im Vakuum erfolgt säulenchromatographische Abtrennung des Produktes 195 (30 x 5 cm, SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1). Mit der ersten hellgelben Fraktion wird 195 als Rohprodukt erhalten, welches mit Hilfe der präp. DC rein dargestellt wird (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

R_F =0.5 Ausbeute: 600 mg (37.4%)

Schmp. 72°C (Ether/Petrolether)

¹H-NMR-Spektrum siehe Seite 147

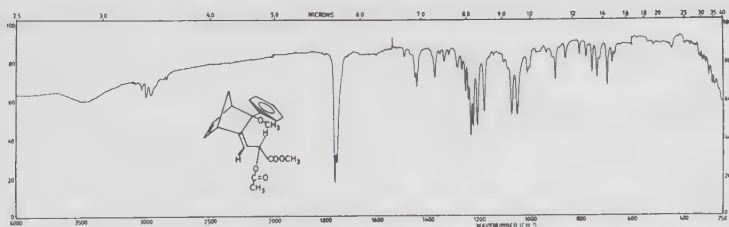


Abb. 151 IR-Spektrum von 195

IR (KBr): 3020, 3000, 2960, 1760, 1755, 1445, 1370, 1230, 1220, 1205,
1180, 1070, 1050, 900, 760, 740, 700 cm⁻¹.

UV (Ethanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 230$ (7500,sh), 221 nm (12300,sh).

$C_{20}H_{22}O_5$ (342.4) Ber.C 70.16 Ber.H 6.48
Gef.C 69.94 Gef.H 6.59

4,4-Diphenyl-2-methoxy-1-acetyl-but-(3)-en-1-carbonsäure-methylester (231)

600 mg (2.2 mmol) 189 in 30 ml wasserfreiem Methanol werden 3 h rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (40 x 2 cm, SiO_2 , Cyclohexan: Ether=1:1). Mit der zweiten Fraktion werden 450 mg (65.5%) des Alkohols 230 isoliert. Dieser wird ohne weitere Reinigung zum Acetat 231 umgesetzt.

Eine Lösung von 300 mg (1 mmol) des Alkohols 230 in 10 ml wasserfreiem Pyridin wird unter Eiskühlung und Rühren mit 600 mg Acetanhydrid versetzt. Anschließend rührt man weitere 24 h bei Raumtemperatur weiter, destilliert Pyridin und Acetanhydrid im Vakuum ab und trennt den Rückstand mit präp. DC auf (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1). Dabei werden 250 mg (70%) der Acetate (231a:231b=1.1:1) als Diastereomerenpaar isoliert ($R_F=0.20$).

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 148

4,4-Diphenyl-3,4-dihydroxy-but-1-en-1-carbonsäure-methylester (232)

1.0 g (3.6 mmol) des Oxirans 217 werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und mit 50 ml einer gesättigten Natriumbisulfit-Lösung 10 Minuten intensiv geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert

und die vereinigten organischen Extrakte mit 50 ml einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand über eine Säule chromatographiert (20 x 3 cm, SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1). Es werden 700 mg (66%) des Diols 232 isoliert.

Schmp. 98°C (Tetrachlorkohlenstoff)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 149

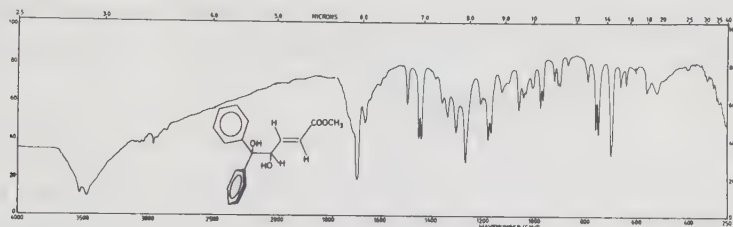


Abb. 152 IR-Spektrum von 232

IR (KBr): 3030, 2980, 1690, 1495, 1450, 1440, 1305, 1270, 1180, 1170, 1060, 980, 970, 760, 750, 700 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 260 (800,sh), 221 nm (17400,sh).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (298.3)

Ber.C 72.47 Ber.H 6.08

Gef.C 71.90 Gef.H 5.86

Photolyseexperimente

Photolyse der Butadienyloxirane 52e und 53e

a) In Ether:

500 mg (2 mmol) 52e werden in 430 ml Ether gelöst und 1 h bei -58° bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Das Lösungsmittel destilliert man im Vakuum ab und trennt den öligen Rückstand mit präp. DC auf (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.80$	60 mg (12%) 1,6-Diphenyl-hexa-3,5-dien-1-on (<u>255e</u>)
$R_F=0.90$	20 mg (4%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-phenyl)-2,3-dihydrofuran (<u>66e</u>)

500 mg (2 mmol) des 3(Z)-Oxirans 53e werden in 430 ml Ether bei -58° 1 h bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach schichtchromatographischer Aufarbeitung des Photolysates (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) erhält man:

$R_F=0.80$	50 mg (11%) Keton <u>255e</u>
$R_F=0.90$	60 mg eines Gemisches aus 45 mg (9%) Oxiran <u>53e</u> und 15 mg cis-Dihydrofuran <u>66e</u>

b) In Aceton:

Eine Lösung von 500 mg (2 mmol) 3(E)- bzw. 3(Z)-Oxiran (52e bzw. 53e) in 430 ml Aceton wird 1 h bei -58° bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach Säulenchromatographie (40 x 3 cm, SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) isoliert man 150 mg (30%) 1,6-Diphenyl-hexa-3,5-dien-1-on (255e).

Schmp. 70° (Ether)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 160

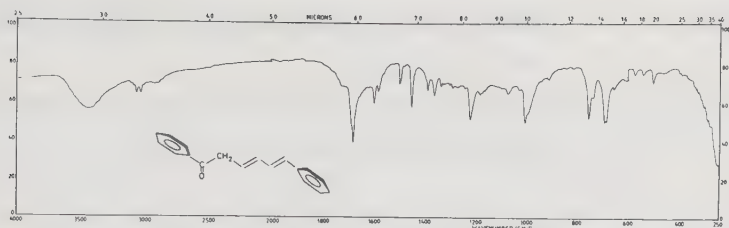


Abb. 153 IR-Spektrum von 255e

IR (KBr): 3080, 3030, 1690, 1680, 1600, 1580, 1495, 1450, 1385, 1360, 1220, 1000, 955, 940, 695, 685 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 308 (6900, sh), 298 (13000, sh), 286 (18200), 247 (11600), 235 (11300), 229 (10900), 221 nm (10700, sh).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ (248.3) Ber.C 87.06 Ber.H 6.49
Gef.C 86.59 Gef.H 6.43

Photolyse des cis-Dihydrofurans 66e

Eine Lösung von 50 mg (0.2 mmol) 66e in 430 ml Ether wird bei -58° 12 Minuten bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt. Danach sind 15% der Ausgangssubstanz zerstört worden.

Photolyse von 52g und 53g

a) In Ether:

Eine Reaktionslösung von 500 mg (1.7 mmol) 53e in 430 ml Ether wird bei einer Temperatur von -20° 1 h bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter).

Die Aufarbeitung erfolgt schichtchromatographisch (SiO_2 , Cyclohexan: Ether=1:1).

$R_F=0.80$

75 mg (15%) 1-Phenyl-6-(p-nitro-phenyl)-hexa-3,5-dien-1-on (255g)

$R_F=0.60$

70 mg (14%) cis-2-Phenyl-3-(vinyl-2'-p-nitro-phenyl)-2,3-dihydrofuran (66g).

b) In Aceton:

Jeweils 500 mg (1.7 mmol) des 3(E)- bzw. 3(Z)-Oxirans (53g bzw. 52g) werden in 430 ml Aceton 1 h bei -20° bestrahlt. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Photolysegemisches (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) liefert 300 mg (60%) 1-Phenyl-6-(p-nitro-phenyl)-hexa-3,5-dien-1-on (255g).

Schmp. 115°C (Methylenchlorid/Ether)

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 164

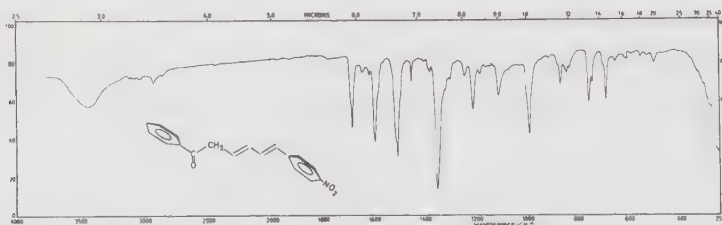


Abb. 154 IR-Spektrum von 255g

IR (KBr): 3080, 3040, 2930, 1690, 1685, 1595, 1510, 1505, 1450, 1350, 1210, 1110, 990, 870, 755, 745, 690 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 347 (23800), 244 nm (23800).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (293.3)

Ber.C 73.70 Ber.H 5.15 Ber.N 4.78

Gef.C 73.14 Gef.H 4.88 Gef.N 4.11

Photochemische Reaktionen der Oxirane 192 und 193

Die Lösung von 150 mg (0.5 mmol) (Z)-Oxiran 192 in 220 ml Ether wird 1 h bestrahlt (Hg-Niederdruckbrenner). Die schichtchromatographische Aufarbeitung ergibt (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1):

$R_F=0.50$	15 mg (10%) 1-Benzoyl-2-benzyl-cyclohexen-(1) (<u>262</u>)
$R_F=0.65$	40 mg (27%) <u>263</u>
$R_F=0.80$	40 mg (27%) nicht näher identifiziertes, wahrscheinlich oligomeres Material.

Eine Lösung aus 200 mg (0.7 mmol) (E)-Oxiran 193 in 220 ml Ether wird 2 h belichtet (Hg-Niederdruckbrenner). Es erfolgt Auftrennung des Photolysegemisches mit Hilfe der präp. DC (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1).

$R_F=0.50$	10 mg (5%) Keton <u>262</u>
$R_F=0.65$	30 mg (15%) <u>263</u>
$R_F=0.70$	10 mg (5%) 2,3-Diphenyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-benzofuran (<u>203</u>)
$R_F=0.80$	60 mg nicht identifiziertes wahrscheinlich oligomeres Material.

Keton 262:

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ =7.98 (Ar-H, 2H, m), 7.6-6.9 (Ar-H, 8H, m), 3.24 (1'-H, 2H, s), 2.3-2.2 (2H, m), 2.1-2.0 (2H, m), 1.8-1.5 (4H, m).

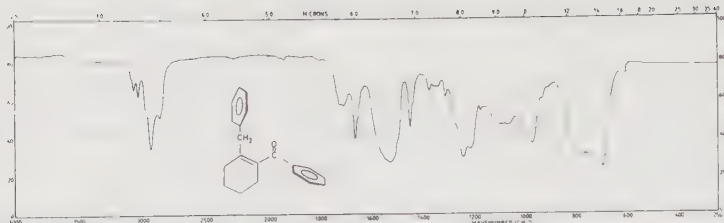


Abb. 155 IR-Spektrum von 262

IR (CCl₄): 3085, 3035, 2935, 2860, 1725, 1710, 1665, 1525, 1450, 1375, 1310, 1275, 1240, 1215, 1100, 1065, 1000, 970, 800, 700 cm⁻¹.

263:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.7-7.2 (Ar-H, 10H, m), 6.40 (2H, s), 2.62 (2H, t, J=6.0 Hz), 2.55 (2H, t, J=6.1 Hz), 2.0-1.8 (4H, dt).

MS (70eV): e/m = 276 (M⁺, 3.0), 186 (82.0), 185 (93.6), 158 (27.4), 143 (25.6), 130 (66.0), 129 (99.3), 128 (54.5), 117 (76.7), 115 (100), 105 (40.9), 91 (54.3), 77 (52.6), 67 (87.8), 28 (91.2).

Versuch der photochemischen Addition von N-Phenylmaleinimid an das Oxiran 193

Die Lösung aus 200 mg (0.7 mmol) (E)-Oxiran 193 in 220 ml Ether und 2.0 g (11.6 mmol) NPMI wird 3 h mit einem Niederdruckbrenner bestrahlt. Nach schichtchromatographischer Auftrennung des Photolyserückstandes (SiO₂, Cyclohexan:Ether=1:1) werden 10 mg (5%) Dihydrofuran 203 isoliert (R_F=0.70). Das restliche Material bleibt in wahrscheinlich polymerer Form am Start zurück.

Photolyse von 118e

Eine Lösung aus 200 mg (0.7 mmol) 118e in 420 ml Ether bestrahlt man 1 h bei -58° (Q-81, Pyrexfilter). Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt schichtchromatographisch abgetrennt (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=1:1) ($R_F=0.80$). Es werden 20 mg (10%) cis-2-Phenyl-3-(2(E)-phenyl-vinyl)-2,3,4,5,6,7-hexahydro-benzofuran (126e) isoliert.

Belichtung des Oxiran 191

a) In Benzol:

Eine Lösung von 300 mg (1.2 mmol) des Oxirans 191 (Rohprodukt ca. 95%ig) in 220 ml wasserfreiem Benzol wird 3.5 h mit dem Licht eines Niederdruckbrenners bestrahlt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in einem Ether/Cyclohexan-Gemisch aufgenommen. Nach Stehenlassen dieser Lösung bei -20° scheiden sich 270 mg (90%) des 2-o-Diphenyl-ethan-1-on-1-carbonsäure-methylesters (267) kristallin ab.

Schmp. 62°C (Ether/Cyclohexan)

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Seite 172

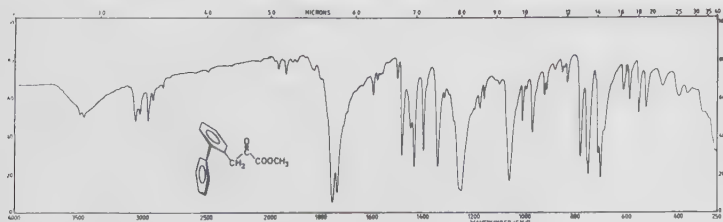


Abb. 156 IR-Spektrum von 267

IR (KBr): 3060, 3030, 2960, 2930, 2855, 1760, 1735, 1480, 1440, 1400,
1340, 1265, 1055, 1010, 970, 780, 750, 715, 705, 590, 555 cm^{-1}

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 315 (8300,sh), 298 (12000), 287 (10400,sh),
258 (8000,sh), 247 nm (10800).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (254.3) Ber.C 75.58 Ber.H 5.55
 Gef.C 75.20 Gef.H 5.36

b) In Ether:

300 mg (1.2 mmol) des Oxirans 191 (Rohprodukt ca. 95%ig) werden in
220 ml Ether gelöst und 4 h bestrahlt (Hg-Niederdruckbrenner). Bei
der schichtchromatographischen Aufarbeitung (SiO_2 , Cyclohexan:Ether=
1:1) erhält man neben mehreren Fraktionen nicht identifizierbaren
Materials 30 mg (14%) o-Phenyl-benzaldehyd (188) ($R_F=0.50$).

Photochemische Cycloadditionsreaktionen

a) Umsetzung von 53e mit N-Phenylmaleinimid

Eine Lösung von 200 mg (0.8 mmol) 53e und 2.0 g (11.6 mmol) NPMI
in 450 ml Ether wird bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe unten)
3.5 h bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Das Lösungsmittel wird im Vakuum
abdestilliert und der Rückstand mittels präp. DC aufgetrennt (SiO_2 ,
Benzol:Essigester=10:1).

	+80°	0°	-20°	-40°	-60°
$R_F=0.80$	20mg (6%)	60mg(18%)	80mg(24%)	90mg(27%)	140mg(41%)
	eines Gemisches der Additionsprodukte (<u>275a-d</u>)				
$R_F=0.82$	40mg(12%)	70mg(21%)	50mg(15%)	40mg(12%)	10mg(3%)
	eines Gemisches der Additionsprodukte (<u>276a-c</u>)				
$R_F=0.84$	jeweils etwa 5 mg (1.5%) des Adduktes <u>276b</u>				

Umsetzung von 52e mit N-Phenylmaleinimid

In 450 ml Ether werden bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe unten) jeweils 200 mg (0.8 mmol) des Oxirans 52e und 2.0 g (11.6 mmol) NPMI 3.5 h bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Auftrennung des Reaktionsgemisches mit Hilfe der präp. DC (SiO_2 , Benzol:Essigester=10:1) werden erhalten:

	+80°	0°	-20°	-40°	-60°
$R_F=0.80$	40mg(12%)	70mg(21%)	80mg(24%)	90mg(27%)	130mg(39%)
	eines Gemisches der Additionsprodukte (<u>275a-d</u>)				
$R_F=0.82$	40mg(12%)	60mg(18%)	50mg(15%)	50mg(15%)	20mg (6%)
	eines Gemisches der Additionsprodukte (<u>276a-c</u>)				
$R_F=0.84$	jeweils etwa 5 mg (1.5%) des Adduktes <u>276b</u>				

Addukt 276b:

Schmp. 168°C (Isopropylalkohol)

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 183

MS (70eV):e/m= 421 (M^+ ,100), 330 (90.3), 264 (41.5), 247 (38.3),
219 (37.3), 211 (43.5), 175 (62.2), 158 (54.9), 157
(64.4), 144 (89.1), 131 (66.4), 130 (57.1), 129 (61.1),
116 (69.4), 115 (87.0), 91 (50.8), 77 (37.5).

UV (Ethanol): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 273 \text{ nm} (21500)$.

Da keine ausreichende Menge sauberer kristalliner Substanz 276b erhalten wurde, konnte kein IR-Spektrum und keine Elementaranalyse angefertigt werden.

Versuch der photochemischen Cycloaddition von NPMI an 53e in Aceton

Die Lösung von 200 mg (0.8 mmol) 3(Z)-Oxiran 53e und 2.0 g (11.6 mmol) NPMI in 430 ml Aceton wird 1 h bei -58° bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach schichtchromatographischer Aufarbeitung (SiO_2 , Benzol:Essigester=10:1) werden 20 mg (10%) Keton 255e erhalten ($R_F=0.65$).

Umsetzung des Aziridins 301 mit N-Phenylmaleinimid

150 mg (0.52 mmol) des Aziridins 301 und 630 mg (3.5 mmol) NPMI werden in 450 ml Ether gelöst und 2 h bei -20° bestrahlt (Q-81, Pyrexfilter). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Auftrennung des Reaktionsgemisches mit präp. DC (Ether:Petrolether=1:1) werden erhalten:

$R_F=0.25$	100 mg (42%) eines Gemisches aus
	80 mg (34%) <u>334</u> , 20 mg (8%) <u>335</u>
$R_F=0.30$	20 mg (8%) <u>336</u>

Aus dem Produktgemisch der ersten Fraktion kristallisieren bei -20° 60 mg des Adduktes 334 aus.

Schmp. 167°C (Ether)

^1H -NMR-Spektrum siehe Seite 202

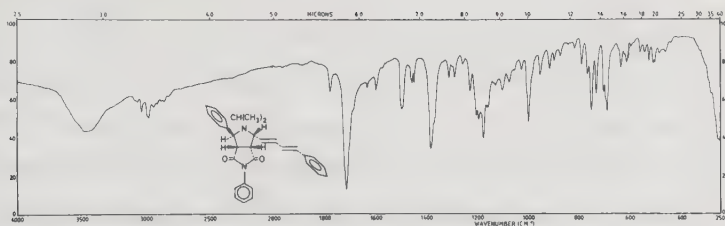


Abb. 157 IR-Spektrum von 334

IR (KBr): 3030, 2990, 2980, 2940, 1780, 1715, 1600, 1500, 1385, 1370, 1230, 1205, 1195, 1175, 1115, 1105, 1100, 955, 915, 790, 770, 755, 735, 705, 700, 690, 640, 615 cm^{-1} .

UV (Ethanol): λ_{max} (ϵ) = 310 (19700,sh), 297 (29900,sh), 290, 34400, 280, 31600,sh), 235 (14500,sh), 227 nm (21700).

MS (70eV): $e/m = 462\text{ (M}^+, 100\text{)}, 447\text{ (33.6)}, 371\text{ (40.0)}, 345\text{ (81.4)}, 198\text{ (28.8)}, 128\text{ (29.9)}, 91\text{ (81.6)}, 77\text{ (23.9)}, 43\text{ (24.9)}$.

$\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (462.6)

Ber.C 80.49 Ber.H 6.54 Ber.N 6.06

Gef.C 80.37 Gef.H 6.41 Gef.N 6.11

V. Literaturverzeichnis

- 1) E.F. Ullman und J.E. Milks, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1315 (1962), J.Amer.Chem.Soc. 86, 3814 (1964).
- 2) A. Weissberger, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Part 1, Interscience Publishers, N.Y. 1964.
- 3) A. Rosowsky, Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings, Vol. 19, Part 1, Wiley-Interscience, N.Y. 1964.
- 4) R.M. Acheson, An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds, 3.Ausg., John Wiley and Sons, N.Y. 1976, S. 26.
- 5 a) W.J. Linn und R.E. Benson, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3657 (1965).
b) W.J. Linn, O.W. Webster und R.E. Benson, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3651 (1965).
- 6) R. Huisgen, Angew.Chem. 89, 589 (1977).
- 7) P.C. Petrellis, H. Dietrich, E. Meyer und G.W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1967 (1967).
- 8) T. Do-Minh, A.M. Trozzolo und G.W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1402 (1970).
- 9) G.W. Griffin, Angew.Chem. 83, 604 (1971).
- 10 a) R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, J.Amer.Chem.Soc. 89, 1753 (1967).
b) J.H. Hall und R. Huisgen, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1971, 1187.
c) H. Hamberger und R. Huisgen, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1971, 1190
- 11) B. Bigot, A. Sevin und A. Devaquet, J.Amer.Chem.Soc. 101, 1095 (1979), J.Amer.Chem.Soc. 101, 1101 (1979).
- 12) Entsprechend werden die symmetrischen Öffnungsprodukte der Aziridine bzw. Thiirane als "Azomethinylide" ⁶⁾ bzw. "Thio-carbonylylide" ^{12a)} bezeichnet.
- 12 a) R.M. Kellogg, Tetrahedron 32, 2165 (1976).

- 13) K.N. Houk, N.G. Rondan, C. Santiago, C.J. Gallo, R.W. Gandour und G.W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 102, 1504 (1980).
- 14) W.J. Linn, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3665 (1965).
- 15) E.F. Hayes und A.K.Q. Siu, J.Amer.Chem.Soc. 93, 2090 (1971).
- 16) P.C. Hiberty und C. Leforestier, J.Amer.Chem.Soc. 100, 2012 (1978).
- 17) R. Huisgen, J.Org.Chem, 41, 403 (1976), Angew.Chem. 75, 604 (1963), J.Org.Chem. 33, 2291 (1968).
- 18) R.D. Harcourt, J.Mol.Struct. 12, 351 (1972), Tetrahedron 34, 3125 (1978), J. Amer.Chem.Soc. 100, 8060 (1978).
- 19) A. Firestone, Tetrahedron 33, 3009 (1977), J.Org.Chem. 37, 2181 (1972), J.Chem.Soc.A 1970, 1570, J.Org.Chem. 33, 2285 (1968).
- 20) S. Braslavski und J. Heicklen, Chem.Rev. 77, 473 (1977).
- 21) G.W. Griffin und A. Padwa in "Photochemistry of Heterocyclic Compounds", S. 41, Wiley 1976.
- 22) M.C. Flowers, R.M. Parker und M.A. Voisey, J.Chem.Soc.B, 1970, 239.
- 23 a) E.B. Knott, J.Chem.Soc. 1955, 916.
- b) S. Tamagaki und S. Oae, Tetrahedron Lett. 1972, 1159.
- c) W.J. Middleton, J.Org.Chem. 31, 3731 (1966).
- d) W.J. Linn und E. Ciganek, J.Org.Chem. 34, 2146 (1969).
- e) A. Schönberg, B. König und E. Singer, Chem.Ber. 100, 767 (1967).
- f) D.H.R. Barton und B.J. Willis, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1970, 1225, J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1,1972, 305.
- g) R.M. Kellogg und S. Wassenaar, Tetrahedron Lett. 1970, 1987
- h) S. Goldschmidt und B. Acksteiner, Liebigs.Ann.Chem. 618, 173 (1958).
- i) D.S. Malament und J.M McBride, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4586 (1970).
- j) D.H.R. Barton, F.S. Guziec, Jr. und I. Shahak, J.Chem.Soc., Perkin Trans.1, 1974, 1794.

- k) A.G. Schultz und M.B. De Tar, J.Amer.Chem.Soc. 96, 296 (1974).
- l) G.F. Koser und Shwn-Meei Yu, J.Org.Chem. 41, 125 (1976).
- m) P. Gronski und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1976, 4139.
- n) A.J. Arduengo und E.M. Burgess, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5020 (1976).
- 24) K. Oka, A. Dobashi und S. Hara, Tetrahedron Lett. 1980, 3579.
- 25) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
- 26) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D.R. Schneider und H.-U. Wagner, Chem. Ber. 112, 2961 (1979).
- 27) M.A. Fox, J.Amer.Chem.Soc. 101, 4008 (1979).
- 28) D.H. Hunter und R.A. Perry, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1980, 877.
- 29) A.M. Trozzolo, T.M. Leslie, A.S. Sarpotdar, R.D. Small, G.J. Ferraudi, T. Do-Minh und R.L. Hartless, Pure Appl.Chem. 51, 261 (1979).
- 30 a) A.M. Trozzolo, W.A. Yager, G.W. Griffin, H. Kristinsson und I. Sarkar, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3357 (1967).
- b) R.S. Becker, J. Kole, R.O. Bost, H. Dietrich, P. Petrellis und G.W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3392 (1968).
- 31) R. Huisgen, W. Scheer und M. Mäder, Angew.Chem. 81, 619 (1969).
- 32) A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski, J.Chem. Soc.,Chem.Comm. 1971, 1192.
- 33) G.W. Griffin, K. Ishikawa und I.J. Lev, J.Org.Chem. 41, 3747 (1976).
- 34) I.J. Lev, K. Ishikawa, N.S. Bhacca und G.W. Griffin, J.Org.Chem. 41, 2654 (1976).
- 35) K. Ishikawa, G.W. Griffin und I.J. Lev, J.Org.Chem. 41, 3751 (1976).
- 36) G.W. Griffin, K. Ishikawa und I.J. Lev, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5697 (1976).
- 37) G.A. Lee, J.Org.Chem. 41, 2656 (1976).

- 38) A. Padwa und L. Hamilton, J.Heterocycl.Chem. 4, 118 (1967).
- 39) J.W. Lown, Rec.Chem.Prog. 32, 51 (1971).
- 40) D.R. Arnold und L.A. Karnischky, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1404 (1970).
- 41) E. Vogel und H. Günther, Angew.Chem. 79, 429 (1967).
- 42 a) H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert und H.-H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976).
- b) H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger und J. Markert, Chem. Ber. 109, 2823 (1976).
- c) H. Günther und G. Jikeli, Chem.Ber. 106, 1863 (1973).
- d) L.A. Paquette in "Nonbondend Aromatics", Vol. 1, J.P. Snyder Hrsg, Acad.Press, N.Y. 1969, S.249 ff.
- 43 a) R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler und H. Prinzbach, Chem.Ber. 113, 3127 (1980).
- b) E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.-D. Sommerfeld, Angew.Chem. 84, 986 (1972).
- c) R. Schwesinger und H. Prinzbach, Angew.Chem. 84, 990 (1972).
- 44) A.C. Oehlschlager, A.S. Yim und M.H. Akhtar, Can.J.Chem. 56, 273 (1978).
- 45) siehe auch die thermischen Reaktionen des Butadienoxys:
R.J. Crawford, S.B. Lutener und R.D. Cockcroft, Can.J.Chem. 54, 3364 (1976).
- 46) W. Eberbach und B. Burchardt, Chem.Ber. 111, 3665 (1978).
- 47) W. Eberbach, W. Seiler und H. Fritz, Chem.Ber. 113, 875 (1980).
- 48) M.S. Medimagh und J. Chucho, Tetrahedron Lett. 1977, 793.
- 49) J.C. Pommelet, N. Manisse und J. Chucho, Tetrahedron 28, 3926 (1972).
- 50) J.C. Pommelet und J. Chucho, Tetrahedron Lett. 1974, 3897.
- 51) J.C. Pommelet und J. Chucho, Can.J.Chem. 54, 1571 (1976).
- 52) D. Borel, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessière, Can.J.Chem. 54, 1590 (1976).

- 53) G. Maier, Valenzisomerisierungen, S. 102, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- 54) S.W. Staley in Pericyclic Reactions, Vol. 1, S. 224 ff, Acad. Press, N.Y. 1977.
- 55) D. Hunter in Isotopes in Organic Chemistry, Vol. 1, S. 188, Elsevier Amsterdam, 1975.
- 56) T.S. Sorensen, J.Amer.Chem.Soc. 87, 5075 (1965).
- 57) Lit. ⁵⁴⁾ S. 233, Lit. ⁵⁵⁾ S. 192; zur Cyclisierung von 1,7-Dipolen siehe auch Lit. ⁵⁸⁾.
- 58) a) Übersicht: E.C. Taylor und I.J. Turchi, Chem.Rev. 79, 181 (1979).
b) R. Huisgen, Angew.Chem. 92, 979 (1980).
- 59) a) R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, J.Amer.Chem.Soc. 89, 7130 (1967), Tetrahedron Lett. 1969, 1461.
b) A. Dahmen und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1969, 1465.
c) R.B. Bates, W.H. Deines, D.A. McCombs und D.E. Potter, J.Amer.Chem.Soc. 91, 4608 (1969).
d) E.N. Marvell, J. Seubert, G. Vogt, G. Zimmer, G. Moy und J.R. Siegmann, Tetrahedron 34, 1323 (1978).
- 60) U. Trostmann, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1977.
- 61) I. Tabushi und Y. Ogata, J.Amer.Chem.Soc. 83, 3440 (1961).
- 62) B.M. Lynch und K.H. Pausacker, J.Chem.Soc. 1955, 1525.
- 63) FMC-Corporation (1962), Chem.Week 92, 55 (Apr. 6, 1963).
- 64) W.D. Emmons, J.Amer.Chem.Soc. 76, 3468 (1954).
- 65) W.D. Emmons und A.S. Pagano, J.Amer.Chem.Soc. 77, 89 (1955).
- 66) T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda und S. Teranishi, J.Amer.Chem.Soc. 101, 159 (1979).
- 67) J. Rebek und R. McCready, Tetrahedron Lett. 1979, 4337.
- 68) E. Weitz, H. Schubbert und H. Seibert, Chem.Ber. 68B, 1163 (1935)

- 69) Lit. ⁴⁾ S. 26
- 70) S. Holland und R. Epszeint, Synthesis 1977, 706.
- 71) C. Kaiser, Dissertation Univ. Freiburg, 1979
- 72) E. Erlenmeyer, Jr., Liebigs Ann.Chem. 271, 161 (1892).
- 73) H.O. House, Modern Synth. Reac., 2 nd Ed. Benjamin, N.Y. 1972, S. 296-319, 435, 715.
- 74) N.H. Cromwell und R.A. Setterquist, J.Amer.Chem.Soc. 76, 5752 (1954).
- 75) G. Kyriakakou und J. Seyden-Penne, Tetrahedron Lett. 1974, 1737.
- 76) A. Jonczyk, A. Kwast und M. Makosza, J.Chem.Soc.,Chem.Commun. 1977, 902.
- 77) R. Annunziata, Synth. Commun. 9, 171 (1979).
- 78) M.E. Garst, J.Org.Chem. 44, 1578 (1979).
- 79) T. Kutsuma, I. Nagayama, T. Okazaki, T. Sakamoto und S. Akaboshi, Heterocycl. 8, 397 (1977).
- 80) Y. Tamura, S.M. Bayomi, K. Sumoto und M. Ikeda, Synthesis 1977, 693.
- 81) D. Seebach, K.-H. Geiß und M. Pomakotr, Angew.Chem. 88, 449 (1976).
- 82) N. Shimizu und P.D. Bartlett, J.Amer.Chem.Soc. 100, 4260 (1978).
- 83) G.B. Payne, J.Org.Chem. 25, 275 (1960).
- 84) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).
- 85) H. Pommer, Angew.Chem. 89, 437 (1977).
- 86) H.S. Corey, J.R.D. McCormick und W.E. Swenson, J.Amer.Chem. Soc. 86, 1884 (1964).
- 87) H.J. Bestmann, Angew.Chem. 72, 34 (1960).
- 88) N. Benschel, J. Hähn, H. Marshall und P. Weyerstahl, Chem.Ber. 112, 2256 (1979).

- 89) L.A. Strait, D. Jambotkar, R. Ketcham und M. Hrenoff, J. Org. Chem. 31, 3967 (1966).
- 90 a) C.R. Popplestone und A.M. Unrau, Can.J.Chem. 51, 1223 (1973).
b) H.J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, Chem.Ber. 95, 2750 (1962).
- 91) S. Misumi und M. Nakagawa, Bull.Chem.Soc.Jpn. 36, 399 (1963).
- 92) G. König, Staatsexamensarbeit, Univ. Freiburg, 1977.
- 93) C.P.F. van Duin, Rec.Trav.Pays-Bas 45, 345 (1926).
- 94) P. Karrer und E. Horlacher, Helv.Chim.Acta 5, 571 (1922).
- 95) A. Munti, Gazz.Chim.Ital. 74, 23 (1944).
- 96) O. Achmatowicz und J. Szychowski, Chem.Abstr. 60, 4035 b (1964).
- 97) R. Adams und K.R. Brower, J.Amer.Chem.Soc. 79, 1954 (1957).
- 98) H.H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Appl. of Ultraviolet Spec., Wiley, N.Y. 1962.
- 99) H. Booth, Progress in NMR-Spectroscopy, J.W. Emsley, J. Freeney and L.H. Sutcliffe Hrsg. Pergamon Press 1969, S. 180.
- 100) T.J. Batterham, NMR-Spectra of Simple Heterocycles, John Wiley, N.Y. 1973, S. 365.
- 101) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 109.
- 102) L.M. Jackman und S. Sternhell, Appl. of NMR-Spectroscopy in Org. Chem., Pergamon Press, 2.Ausg. 1969, S. 93.
- 103) M.S. Barber, A. Hardisson, L.M. Jackman und B.C.L. Weedon, J.Chem.Soc. 1961, 1625.
- 104) H.A. Bothner-By und R.K. Harris, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3451 (1965).
- 105) R.M. Carman, Aust.J.Chem. 19, 1535 (1966).
- 106) S.M. Ali, J.M. Berge, N.M. Crossland und S.M. Roberts, J.Chem. Soc.,Perkin Trans.2, 1978, 1205.

- 107) L.A. Paquette, R.V.C. Carr, E. Arnold und J. Clardy, J.Org. Chem. 45, 4907 (1980) und dort zit. Lit.
- 108) L.A. Carreira, T.G. Towns und T.B. Malloy, Jr., J.Amer.Chem. Soc. 100, 385 (1978).
- 109) E.G. Codding und R.H. Schwendeman, J.Mol.Spec. 49, 226 (1974).
- 110) H. Günther, H. Klose und D. Wendisch, Tetrahedron 25, 1531 (1969).
- 111) R.H. Cox, J.Org.Chem. 34, 4181 (1969).
- 112) B. Burchardt, Dissertation, Univ. Freiburg 1979.
- 113) W. Seiler, Dissertation, Univ. Freiburg 1980.
- 114) Lit. ¹⁰⁰⁾ S. 375.
- 115) P. Scribe, C.R.Acad.Sci. 261, 160 (1965).
- 116) M. Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11 (1959).
- 117) Lit. ¹⁰¹⁾ S. 113.
- 118) E.E. Schweizer und W.E. Perham, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4085 (1960).
- 119) E. Vogel, W.A. Böll und H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609.
- 120) S.J. Rhoads und R.D. Cockcroft, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2815 (1969).
- 121) W. Eberbach und J.C. Carre, Tetrahedron Lett. 1980, 1145.
- 122) R.M. Acheson, M.W. Foxton und G.R. Miller, J.Chem.Soc. 1965, 3200.
- 123) J.P. Snyder, V.T. Bandurco, F. Darack und H. Olsen, J.Amer. Chem.Soc. 96, 5158 (1974).
- 124 a) R.C. Cookson, S.S.H. Giliani und I.D.R. Stevens, J.Chem.Soc.C, 1967, 1905.
- b) L.A. Paquette und L.M. Leichter, J.Org.Chem. 39, 461 (1974).
- 125) J.-C. Paladini und J. Chucho, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 197.
- 126) Zur Stereochemie von isoelektronischen 6 π -Systemen vgl. Lit. ⁵³⁾ (Hexatriene), Lit. ⁵⁴⁾ (Pentadienylanionen) und Lit. ⁵⁸⁾ (1,5-Dipole).

- 127) W.J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom und J. Pople, J.Amer. Chem.Soc. 92, 4796 (1970).
- 128) V.R. Sandel, S.V. McKinley und H.H. Freedman, J.Amer.Chem.Soc. 90, 495 (1968).
- 129 a) G. Boche, D. Martens und H.-U. Wagner, J.Amer.Chem.Soc. 98, 2668 (1976).
- b) G. Boche und A. Bieberbach, Tetrahedron Lett. 1976, 1021.
- 130 a) G.J Heiszwolf, J.A.A. van Drunen und H. Kloosterziel, Rec. Trav.Chim.Pays-Bas 88, 1377 (1969).
- b) H. Kloosterziel und J.A.A. van Drunen, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 87, 1025 (1968).
- 131) R.B. Bates, D.W. Gosselink und J.A. Kaczynski, Tetrahedron Lett. 1967, 205.
- 132) H. Kloosterziel und J.A.A. van Drunen, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 89, 270 (1970).
- 133) W. Grimme und W.v.E. Doering, Chem.Ber. 105, 1765 (1973).
- 134) W. Kirmse, R. Kühr, H.R. Murawski, F. Scheidt und V. Ullrich, Chem.Ber. 113, 1272 (1980).
- 135 a) P. Schiess und P. Fünfschilling, Helv.Chim.Acta 59, 1756 (1976).
- b) P. Schiess und M. Wisson, Helv.Chim.Acta 57, 1692 (1974).
- 136 a) W.H. Okamura, W.H. Snider und T.J. Katz, Tetrahedron Lett. 1968, 3367.
- b) L.A. Paquette und R.J. Haluska, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1968, 1370, J.Org.Chem. 35, 132 (1970).
- 137 a) W. Grimme und K. Seel, Angew.Chem. 85, 514 (1973).
- b) J.C. Pommelet, N. Manisse und J. Chuche, Tetrahedron 28, 3929 (1972).
- 138) K. Heger und W. Grimme, Angew.Chem. 88, 62 (1976).

- 139) A. Löffler, R.J. Pratt, H.P. Riesch und A.S. Dreiding, *Helv. Chim.Acta* 53, 383 (1970).
- 140) J.A. Elvidge und P.D. Ralph, *J.Chem.Soc.C* 1966, 387.
- 141) L. Garanti und G. Zecchi, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1*, 1977, 2092, *J.Heterocycl.Chem.* 16, 377 (1979).
- 142) D.P. Munro und J.T. Sharp, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4109.
- 143 a) K.L.M. Stanley, J. Dingwall, J.T. Sharp und T.W. Naisby, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1*, 1979, 1433.
- b) J.T. Sharp, R.H. Findley und P.B. Thorogood, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1*, 1975, 102.
- c) T.K. Miller, J.T. Sharp, H. Raj Sood und E. Stefaniuk, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1379.
- 144) T. Mukai, T. Kumagai und O. Seshimoto, *Pure Appl.Chem.* 49, 287 (1977).
- 145 a) F.D. Bellamy, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4577, *J.Chem.Soc.,Chem. Commun.* 1978, 998.
- b) J.P. Le Roux, J.C. Cherton und P.L. Desbene, *C.R.Acad.Sci.* 280, 37 (1975).
- 146) H.O. House und R.L. Wasson, *J.Amer.Chem.Soc.* 78, 4394 (1956).
- 147) F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 90, 1519 (1957).
- 148) A.W. Johnson und R.B. LaCount, *Tetrahedron* 2, 130 (1960).
- 149) D.H. Wadsworth, O.E. Shupp, E.J. Seus und J.A. Ford, Jr. *J.Org.Chem.* 30, 680 (1965).
- 150) H.H. Inhoffen, F. Bohlmann und G. Rummert, *Liebigs Ann.Chem.* 571, 75 (1951).
- 151) S. Trippett und D.M. Walker, *Chem.Ind.* 1961, 990.
- 152) W.S. Wadsworth Jr. und W.D. Emmons, *J.Amer.Chem.Soc.* 83, 1733 (1961).

- 153) D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Aufl. 1971, S. 67.
- 154) U. Vogeli und W. v. Philipsborn, Org.Magn.Reson. 7, 617 (1975).
- 155) Ylidchemistry von A.W. Johnson in Org.Chemistry, Series of Monographs, Vol.7, Acad.Press N.Y. and London 1966.
- 156) D.B. Denney, J.J. Vill und M.J. Boskin, J.Amer.Chem.Soc. 84, 3944 (1962).
- 157) F. Bohlmann, Chem.Ber. 89, 2191 (1956).
- 158) F. Bourelle-Wargnier, A. Feigenbaum und J. Muzart, J.Chem.Educ. 55, 339 (1978).
- 159) Zur photochemischen [2+2]-Cycloaddition -
- a) von Cycloheptadienen siehe auch J.S. Swenton und G. LeRoy Smyser, J.Org.Chem. 43, 165 (1978),
G. Zon und L.A. Paquette, J.Amer.Chem.Soc. 96, 215 (1974).
 - b) von Dihydrooxepinen siehe auch L.A. Paquette, J.H. Barrett, R.P. Spitz und R. Pitcher, J.Amer.Chem.Soc. 87, 3417 (1965),
K. Ishii, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv.Chim.Acta 63, 1520 (1980)
 - c) von Dihydroazepinen siehe auch Ole Burchardt in "Photochemistry of Heterocyclic Compounds", General Heterocyclic Chemistry Series, Vol.4, E.Taylor und A. Weissberger Bd. J. Wiley, 1976, S. 294.
- 160) Für die Züchtung eines geeigneten Kristalls von 136 danke ich Herrn Prof. W. Littke.
- 161) Zur Abhängigkeit der Cyclisierung vom Abstand der Reaktionszentren siehe auch Lit. 143a,143b).
- 162) A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper, J. Amer.Chem.Soc. 97, 4682 (1975).

- 163) A. Padwa, J. Smolanoff und A. Tremper, J.Org.Chem. 41, 543 (1976).
- 164) P. Ruggli und A. Staub, Helv.Chim.Acta 17, 1523 (1934).
- 165 Zur Konformation von Phenylringen und Oxiranen siehe auch
- a) S. Sorriso, F. Stefani, E. Semprini und A.L. Flamini, J.Chem. Soc.,Perkin Trans.2, 1976, 374.
- b) W.J.E. Parr und T. Schaefer, J.Amer.Chem.Soc. 99, 1033 (1977).
- 166) V.R. Valente und J.L. Wolfhagen, J.Org.Chem. 31, 2509 (1966).
- 167) J. Brokatzky, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1979.
- 168) M.S. Medimagh und J. Chucho, Tetrahedron Lett. 1977, 793.
- 169 a) W. Eberbach und J. Brokatzky, Tetrahedron Lett. 1980, 4909.
- b) J. Brokatzky und W. Eberbach, Chem.Ber. 114, 384 (1981).
- 170) L. David und A. Kergomard, Tetrahedron 26, 5045 (1970).
- 171) Zur thermischen [1,5]-Vinylwanderung siehe auch
- D.J. Field, D.W. Jones und G. Kneen, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 1976, 873, J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1, 1978, 1050.
- 172) J.M. McIntosh und H. Khalil, Can.J.Chem. 56, 2134 (1978).
- 173) K. Ishii, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv.Chim.Acta 63, 1520 (1980).
- 174 Zur thermischen Reaktion von o-Chinodimethan siehe auch
- a) I.L. Klundt, Chem.Rev. 1970, 471 und dort zit. Lit.
- Neuere Ergebnisse:
- b) R.J. Spangler, B.G. Beckmann und J. Ho Kim, J.Org.Chem. 42, 2989 (1977).
- c) R.P. Thummel, W.E. Cravey und W. Nutakul, J.Org.Chem. 43, 2473 (1978).
- d) T. Kametani, H. Nemoto, H. Ishikawa, K. Shiroyama, H. Matsumoto und K. Fukumoto, J.Amer.Chem.Soc. 99, 3461 (1977).
- e) T. Kametani, H. Matsumoto, N. Nemoto und K. Fukumoto, J.Amer. Chem.Soc. 100, 6218 (1978).

- f) W. Oppolzer, *Angew.Chem.* 89, 10 (1977).
- g) W. Oppolzer, M. Petrzilka und K. Bättig, *Helv.Chim.Acta* 60, 2964 (1977).
- h) R.L. Funk und K.P.C. Vollhardt, *J.Amer.Chem.Soc.* 99, 5483 (1977).
- 175) G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem.Ber.* 87, 1318 (1954).
- 176) ^{13}C -NMR-Daten siehe exp.Teil; vgl. dazu auch die ^{13}C -NMR-Daten von Norbornadien in: *Carbon-13 NMR for Organic Chemists*, G.C. Levy and G.L. Nelson, Wiley-Interscience, N.Y.
- 177) Lit. ¹⁰²⁾ S. 273 ff.
- 178) M. Oki, H. Iwamura und N. Hayakawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 37, 1865 (1964).
- 179) L.H. Klemm und G.M. Bower, *J.Org.Chem.* 23, 344 (1958).
- 180) D. Swern, G.N. Billen und H.F. Knight, *J.Amer.Chem.Soc.* 71, 1152 (1949).
- 181) L.J. Day und F.L. Warren, *J.S.African.Chem.Inst.* 6, 14 (1953).
- 182) C.A. vander Werf, R.Y. Heisler und W.E. McEwen, *J.Amer.Chem.Soc.* 76, 1231 (1954).
- 183) H. Achenbach und J. Witzke, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1579.
- 184 a) M. Zaidlewicz, A. Uzarewicz und R. Sarnowski, *Synthesis* 1979, 62.
- b) J.P. Marino und D.M. Floyd, *Tetrahedron Lett.* 1979, 675.
- c) J.P. Marino und H. Abe, *Synthesis* 1980, 872.
- 185) F.E. Ziegler und M.A. Cady, *J.Org.Chem.* 46, 122 (1981) und dort zit. Lit.
- 186) E.J. Corey, A. Marfat, G. Goto und F. Brion, *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 7984 (1980).
- 187) Bei der Umsetzung des Oxirans 52f mit tert-Butylamin entsteht in etwa 30% Ausbeute das 1,6-Addukt.
- 188) P. Asmus und M. Klessinger, *Tetrahedron* 30, 2477 (1974).

- 189 a) J. Muzart und J.P.Petè, Tetrahedron Lett. 1977, 303, 307.
b) P. Hallet, J. Muzart und J.P. Petè, Tetrahedron Lett. 1979, 2733, 2727.
- 190 Ebenfalls photochemische Cycloadditionsreaktionen an Ketooxirane wurden beschrieben:
- a) S. Arakawa, J.Org.Chem. 42, 3800 (1977).
b) H. Kato, H. Tezuka, K. Yamaguchi, K. Nowada und Y. Nakamura, J.Chem.Soc.,Perkin Trans.1, 1978, 1029.
- 191) K. Ishikawa, H.C. Charles und G.W. Griffin, Tetrahedron Lett. 1977, 427.
- 192 a) S. Ayral-Kaloustian, S. Wolff und W.C. Agosta, J.Org.Chem. 43, 3314 (1978).
b) S. Ayral-Kaloustian und W.C. Agosta, J.Amer.Chem.Soc. 102, 314 (1980).
- 193) J.M. Coxon und G.S.C. Hii, Aust.J.Chem. 30, 161 (1977).
- 194) R.S. Becker, R.O. Bost, J. Kolc, R.N. Bertoniere, R.L. Smith und G.W. Griffin, J.Amer.Chem.Soc. 92, 1302 (1970).
- 195 a) V. Markowski und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1976, 4643.
b) A. Albani und D.R. Arnold, Can.J.Chem. 56, 2985 (1978).
- 196) W. Eberbach und J.C. Carre, Chem.Ber. 114, 1027 (1981).
- 197) D.R. Paulson, G. Korngold und G. Jones, Tetrahedron Lett. 1972, 1723.
- 198) D.R. Paulson, F.Y.N. Tang und R.B. Sloan, J.Org.Chem. 38, 3967 (1973).
- 199) H. Hart, Cheng-tai Peng und Eng-mu Shih, J.Org.Chem. 42, 3635 (1977).
- 200) H. Hart, Cheng-tai Peng und Eng-mu Shih, Tetrahedron Lett. 1977, 1641.

- 201) O.L. Chapman und T.C. Hess, J.Org.Chem. 44, 962 (1979).
- 202 a) A.P. Alder und H.R. Wolf, Helv.Chim.Acta 58, 1048 (1975).
- b) H. Eichenberger, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv.Chim.Acta, 59 1253 (1976).
- 203) B. Frei, G. deWeck, K. Müllen, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv. Chim.Acta 62, 553 (1979).
- 204) A.P. Alder, H.R. Wolf und O. Jeger, Chimia 32, 464 (1978) und dort zit. Lit.
- 205 a) W.G. Dauben und G.W. Schaffer, J.Org.Chem. 34, 2301 (1969).
- b) D.W. Boykin Jr. und R.E. Lutz, J.Amer.Chem.Soc. 86, 5046 (1964).
- 206) H. Wamhoff, Chem.Ber. 105, 748 (1972).
- 207) P. Scribe und J. Wiemann, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 2268.
- 208) H. Giezendanner, H.J. Rosenkranz, H.J. Hansen und H. Schmidt, Helv.Chim.Acta 50, 2588 (1973).
- 209) K. Ohkata, T. Isako und T. Hanafusa, Chem.Ind. 1978, 274.
- 210 a) D.M.A. Armitage und C.L. Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2437 (1959)
- b) C.L. Wilson, J.Amer.Chem.Soc. 69, 3002 (1947).
- 211) H.E. Zimmerman und W. Eberbach, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3970 (1973).
- 212) M.E. Alonso und A. Morales, J.Org.Chem. 45, 4530 (1980).
- 213) D.E. McGreer und J.W. Mc.Kinley, Can.J.Chem. 51, 1487 (1973) und dort.zit.Lit.
- 214) P. Scribe, C. Nouet und J. Wiemann, Tetrahedron Lett. 1970, 4375.
- 215) Die Graphiken 1 und 2 wurden unter Anleitung von Dipl.Chem. R. Bayer auf dem Plotter HP 7221 gezeichnet.
- 216) H. Eichenberger, H.R. Wolf und O. Jeger, Helv.Chim.Acta 60, 743 (1977).
- 217) N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, The Benjamin Cummings Publishing Co, Inc. Menlo Park, Calif. S. 425.

- 218) A.P. Alder, H.R. Wolf und O. Jeger, *Helv.Chim.Acta* 61, 2681 (1978).
- 219) siehe dazu auch Lit. 189) und Lit. 202).
- 220) vgl. aber S.F. Gait, M.J. Rance, C.W. Rees, R.W. Stephenson und R.C. Storr, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 1*, 1975, 556.
- 221) W. Eberbach und J.C. Carre', *Tetrahedron Lett.* 1976, 3299.
- 222) K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts und L.J. Luskus, *J.Amer.Chem. Soc.* 95, 7301 (1973).
- 223) R.E. Lutz und A.B. Turner, *J.Org.Chem.* 33, 516 (1968).
- 224) D. Borel, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessière, *Can.J.Chem.* 54, 1582 (1976).
- 225) H. Hermann, R. Huisgen und H. Mäder, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 1779 (1971).
- 226) J.W. Lown, J.P. Moser und R. Westwood, *Can.J.Chem.* 47, 4335 (1969).
- 227) D. Borel, Y. Gelas-Mialhe und R. Vessière, *C.R.Acad.Sci.C*, 278, 1393 (1974).
- 228) P.G. Mente und H.W. Heine, *J.Org.Chem.* 21, 3076 (1971).
- 229) W. Eberbach und J.C. Carre', *Tetrahedron Lett.* 1977, 4385, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1145.
- 230) Lit. 2) S. 524 ff.
- 231) R. Appel und R. Kleinstück, *Chem.Ber.* 107, 5 (1974).
- 232) I. Okada, K. Ishimura und R. Sudo, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 43, 1185 (1970).
- 233) M. Senō, T. Namba und H. Kise, *J.Org.Chem.* 43, 3345 (1978) und dort zit. Lit.
- 234) N.H. Cromwell, N.G. Barker, R.A. Wankel, P.J. Vanderhorst, F.W. Olson und J.H. Anglin Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* 73, 1044 (1951).

- 235) Lit. ^{159c)} S. 77.
- 236) A. Padwa und H. Ku, J.Org.Chem. 44, 255 (1979).
- 237) M. Grayson und P.T. Keough, J.Amer.Chem.Soc. 82, 3919 (1960).
- 238) D. Vorländer und K. Kunze, Chem. Ber. 59, 2078 (1926).

Lebenslauf

23. Januar 1952 Uwe Trostmann, geb. als Sohn des Schreiners
Erich Trostmann und seiner Ehefrau Liselotte,
geb. Bröker, in Todtnau.

1959-1963 Besuch der Pestalozzi-Grundschule in Freiburg

1963-1968 Besuch der Pestalozzi-Realschule in Freiburg

1968-1971 Besuch des Technischen Gymnasiums in Freiburg

Oktober 1971 Beginn des Chemie-Studiums an der Albert-
Ludwigs-Universität Freiburg

Oktober 1973 Diplom-Chemiker-Vorprüfung

Juni 1976 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Juni 1976-Febr. 1977 Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr.
W. Eberbach

April 1977- Dissertation unter Leitung von Prof. Dr.
W. Eberbach. Während dieser Zeit war ich als
Mai 1981 wiss. Hilfskraft und wiss. Angestellter im
Grundpraktikum für Lehramtsstudenten und
Biologen tätig.

